

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. April 2006 (20.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/039999 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

B22F 1/00 (2006.01) C22B 9/05 (2006.01)  
B22F 9/02 (2006.01) C22B 34/24 (2006.01)  
C22B 5/04 (2006.01) H01G 9/05 (2006.01)  
C22B 9/00 (2006.01)

(74) Anwalt: BRAMER-WEGER, Elmar; Bayer MaterialScience AG, Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/010362

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. September 2005 (24.09.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 049 039.2 8. Oktober 2004 (08.10.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): H. C. STARCK GMBH [DE/DE]; Im Schlecke 78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAAS, Helmut [DE/DE]; Parkstr. 6, 38315 Schladen (DE). BARTMANN, Ulrich [DE/DE]; Frankenberger Plan 6b, 38640 Goslar (DE). SCHNITTER, Christoph [DE/DE]; Mühlenberg 10, 31188 Holle (DE). DROSTE, Elisabeth [DE/DE]; Frankenberger Plan 2, 38640 Goslar (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

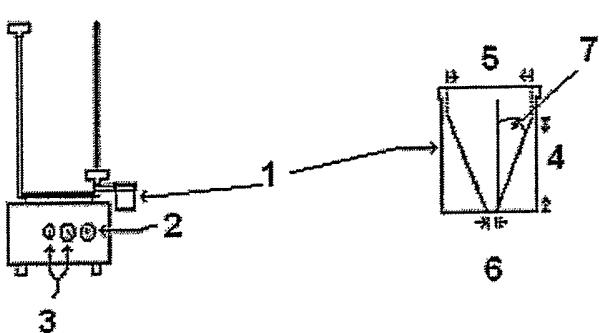
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF VALVE METAL POWDERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VENTILMETALLPULVERN



Ventilmetall-Primärpulvern mittels reduzierender Metalle und/oder Metallhydride und ein Verfahren zur Herstellung von Tantalpulvern, das als Anodenmaterial für Elektrolytkondensatoren geeignet ist. Insbesondere ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Desoxidation ohne Kontakt des zu desoxidierenden Ventilmetalpulvers mit flüssigem reduzierenden Metall/Metallhydrid durchgeführt wird.

(57) Abstract: The invention relates to a method for the deoxidisation of valve metal primary powders by means of reducing metals and/or metal hydrides and to a method for the production of tantalum powder which is suitable as an anode material for electrolyte condensators. The invention is particularly characterised in that deoxidisation is carried out in a contact free manner of the valve metal powders which are to be deoxidised with liquid reducing metal/metal hydride.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Desoxidation von

WO 2006/039999 A1

Verfahren zur Herstellung von Ventilmetallpulvern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ventilmetallpulvern hoher spezifischer Oberfläche aus den entsprechenden Primärpulvern mittels reduzierender Metalle und/oder Metallhydride und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Tantalpulvern, das als Anodenmaterial für Elektrolytkondensatoren hoher spezifischer Kapazität geeignet ist.

Als reduzierende Metalle geeignet sind Magnesium, Calcium, Barium und/oder Lanthan und/oder deren Hydride, insbesondere Magnesium.

Erfindungsgemäß werden als Primärpulver feinteilige Pulver aus Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän und/ oder Wolfram, vorzugsweise von Niob und/oder Tantal, eingesetzt, insbesondere Tantalpulver.

Die Erfindung wird nachfolgend insbesondere in Bezug auf die Herstellung von Tantalpulvern für die Herstellung von Kondensatoren beschrieben.

Als Festelektrolytkondensatoren mit sehr großer aktiver Kondensatorfläche und daher kleiner, für die mobile Kommunikationselektronik geeigneter Bauweise werden überwiegend solche mit einer auf einem entsprechenden leitfähigen Träger aufgebrachten Niob- bzw. Tantalphoxidsperrschicht eingesetzt unter Nutzung von deren Stabilität („Ventilmetall“), der vergleichsweise hohen Dielektrizitätskonstanten und der über die elektrochemische Erzeugung mit sehr gleichmäßiger Schichtdicke herstellbaren isolierenden Pentoxidschicht. Als Träger werden metallische Vorläufer der entsprechenden Pentoxide eingesetzt. Der Träger, der zugleich die eine Kondensatorelektrode (Anode) darstellt, besteht aus einer hochporösen, schwammartigen Struktur, die durch Versintern feinstteiliger Primärstrukturen bzw. bereits schwammartiger Sekundärstrukturen hergestellt wird. Die Oberfläche der Trägerstruktur wird elektrolytisch zum Pentoxid oxidiert („formiert“), wobei die Dicke der Pentoxidschicht durch die Maximalspannung der elektrolytischen Oxidation („Formierspannung“) bestimmt wird. Die Gegenelektrode wird durch Tränken der schwammartigen Struktur mit Mangannitrat, das thermisch zu Mangandioxid umgesetzt wird oder mit einem flüssigen Vorläufer eines Polymerelektrolyten und Polymerisation erzeugt; bei den so erhältlichen leitfähigen Polymeren handelt es sich meist um Polypyrrole, Polyaniline oder Polythiophene. Die elektrischen Kontakte zu den Elektroden werden auf der einen Seite durch einen bei der Erzeugung der Trägerstruktur eingesinterten Tantal- oder Niobdraht und die gegen den Draht isolierte metallische Kondensatorhülle dargestellt.

Die Kapazität C eines Kondensators berechnet sich nach folgender Formel:

$$C = (F \cdot \epsilon) / (d \cdot V_F)$$

wobei F die Kondensatoroberfläche,  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante, d die Dicke der Isolatorschicht pro V Formierspannung und  $V_F$  die Formierspannung bezeichnet. Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  für

- 2 -

Tantalpentoxid beträgt 27, das Dickenwachstum der Schicht pro Volt Formierspannung d beträgt etwa 18 Å/V. Aufgrund der Dichteunterschiede von Metall und Pentoxid, wächst die Pentoxidschicht bei der Formierung zu etwa 1/3 in die ursprüngliche Metallstruktur hinein und zu 2/3 auf diese auf. Durch die aufwachsende Pentoxidschicht kommt es zu einer Verkleinerung der Poren bis hin zur Verstopfung oder zur Ausbildung geschlossener Poren, in denen eine Kathode nicht mehr ausgebildet werden kann. Es kommt also zum Verlust an aktiver Kondensatorfläche. Der Verlust ist um so größer, je größer die Formierspannung, d. h. die Dicke der Pentoxidschicht ist. Idealerweise sind die kleinsten Poren der Anodenstruktur und deren Zugangsquerschnitte größer als ein Mehrfaches der Dicke der für die gewählte Formierspannung sich bildenden Pentoxidschicht.

Feinteilige Tantal-Primärpulver mit spezifischen Oberflächen von 4 bis 20 m<sup>2</sup>/g werden durch Reduktion von Kaliumheptafluorotantalat mittels Alkalimetall in Alkalichloridschmelzen oder in neuerer Zeit von feinteiligen Oxiden mittels gasförmiger reduzierender Metalle oder Metallhydride, insbesondere Magnesium, oder durch mechanische Zerkleinerung von mittels Elektronenstrahlen im Vakuum oder unter Wasserstoff reduzierten Oxiden erhaltenen Tantalblöcken nach Versprödung durch Wasserstoffsättigung („Chips“) gewonnen.

Derartige Primärpulver weisen regelmäßig noch eine Reihe von Nachteilen auf, aufgrund derer sie nach heutigem Standard noch nicht für die Herstellung von Kondensatoren geeignet sind. Üblicherweise werden sie daher, gegebenenfalls nach einer Hochtemperaturbehandlung zur Stabilisierung von Primär- und Sekundärstrukturen, einer reduzierenden Behandlung bei Temperaturen unterhalb 1000°C („Desoxidation“) unterzogen. Dabei werden die Primärpulver in einer oder mehreren Stufen mit bezogen auf den Restsauerstoffgehalt überstöchiometrischen Mengen mit feinteiligem Magnesium vermischt und unter Schutzgas für mehrere Stunden auf die Desoxidationstemperatur von 700 bis 1000°C erhitzt. Während der Desoxidation wird restlicher Sauerstoff entzogen, die Primärteilchenstruktur vergleichmäßig und die Sekundärteilchenstruktur, insbesondere bezüglich der Porenstruktur und der Stabilität, günstig beeinflusst. Mit der Desoxidation ist eine Primärkornvergrößerung und Verminderung der spezifischen Oberfläche verbunden, die um so stärker ist, je größer die spezifische Oberfläche des Primärpulvers ist. Es gelingt daher kaum, für die Kondensatorherstellung geeignete Tantalpulver mit spezifischen Oberflächen oberhalb von 3 m<sup>2</sup>/g herzustellen. Der Grund wird darin gesehen, dass das Pulver bei der Desoxidation in Kontakt mit flüssigem Magnesium ist und daher die Desoxidationsgeschwindigkeit und die lokale Temperatur während der Desoxidation nicht kontrollierbar ist. Offenbar kommt es aufgrund der Exothermie der Desoxidation zu lokalen Überhitzungen und lokal starken Versinterungen mit Porositätsverlusten.

- 3 -

Durch Sintern der Anodenpresskörper und Formierung kommt es weiter zum Verlust an aktiver Kondensatoroberfläche, so dass aus einem Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  selbst bei minimal erforderlicher Sintertemperatur von  $1200^\circ\text{C}$  Kondensatoren mit spezifischen Kapazitäten von maximal  $150.000 \mu\text{FV/g}$  bei einer Formierspannung von 16 V, entsprechend einer aktiven Kondensatorfläche von  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  herstellbar sind.

Es wurde nun gefunden, dass die Primärstrukturvergrößerung während der Desoxidation stark reduziert werden kann, wenn der Kontakt des Metallpulvers zum flüssigen Magnesium vermieden wird und der Dampfdruck des reduzierenden Metalls kontrolliert wird. Insbesondere wurde gefunden, dass die spezifische Oberfläche (gemessen nach ASTM D 3663, Brunauer, Emmet und Teller „BET“) während der Desoxidation um weniger als einen Faktor 2 reduziert wird. Ferner wird die Kontamination durch nicht verdampfende Restverunreinigungen des reduzierenden Metalls vermieden.

Darüberhinaus wird die Porenstruktur offenbar günstig beeinflusst, so dass der Verlust an Kondensatorfläche durch Formierung gering bleibt, so dass Kondensatoren mit extrem hoher spezifischer Kapazität herstellbar sind.

Gegenstand der Erfindung sind Tantalpulver mit einer spezifischen Oberfläche von 4 bis  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ , die nach Pressen auf eine Pressdichte von  $5 \text{ g/cm}^3$  und Sintern bei  $1210^\circ\text{C}$  über 10 Minuten nach Formieren bis zu einer Formierspannung von 10V eine spezifische Kapazität von 220.000 bis 350.000  $\mu\text{FV/g}$  aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Tantalpulver mit einer spezifischen Oberfläche von 3,5 bis  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ , die nach Pressen auf eine Pressdichte von  $5 \text{ g/cm}^3$  und Sintern bei  $1210^\circ\text{C}$  über 10 Minuten nach Formieren bis zu einer Formierspannung von 10V eine spezifische Kapazität von 180.000 bis 250.000  $\mu\text{FV/g}$  aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Tantalpulver mit einer spezifischen Oberfläche von 3,5 bis  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ , die nach Pressen auf eine Pressdichte von  $5 \text{ g/cm}^3$  und Sintern bei  $1210^\circ\text{C}$  über 10 Minuten nach Formieren bis zu einer Formierspannung von 10V eine Kapazität von 200.000 bis 300.000  $\mu\text{FV/g}$  und nach Formieren bis zu einer Formierspannung von 16 V eine Kapazität von 180.000 bis 250.000  $\mu\text{FV/g}$  aufweisen. Dabei werden die jeweils geringeren spezifischen Kapazitäten mit dem Pulver der geringen spezifischen Oberfläche und die jeweils höchsten Kapazitäten mit dem Pulver mit der höchsten spezifischen Oberfläche erhalten. Zwischenwerte ergeben sich jeweils bei Zwischenwerten der spezifischen Oberfläche. Wenn höhere Sintertemperaturen, beispielsweise bis  $1250^\circ\text{C}$ , eingesetzt werden, werden aufgrund der stärkeren Versinterung geringfügig niedrigere spezifische Kapazitäten erhalten.

- 4 -

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Desoxidation von Ventilmetallpulvern mittels reduzierender Metalle und/oder Metallhydride, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Desoxidation ohne Kontakt des zu desoxidierenden Metallpulvers mit flüssigem reduzierenden Metall/Metallhydrid durchgeführt wird.

Vorzugsweise wird die Desoxidation bei einem Dampfpartialdruck des reduzierenden Metalls/Metallhydrides von 5 bis 110 hPa durchgeführt.

Der Dampfpartialdruck des reduzierenden Metalls beträgt weiter bevorzugt weniger als 100 hPa, insbesondere bevorzugt zwischen 30 und 80 hPa.

Erfnungsgemäß werden das Metallpulver und das reduzierende Metall/Metallhydrid in einem Reaktor an getrennten Orten aufgestellt, so dass das reduzierende Metall/Metallhydrid nur über die Gasphase zu dem Metallpulver gelangt. Der Dampfpartialdruck des reduzierenden Metalls/Metallhydrids wird durch dessen Temperatur kontrolliert.

Die Temperatur des Metallpulvers („Desoxidationstemperatur“) sollte vorzugsweise zwischen 680 und 880°C gehalten werden, insbesondere bevorzugt zwischen 690 und 800°C, weiter bevorzugt unterhalb 760°C. Bei niedrigerer Temperatur des Metallpulvers wird die für eine wirksame Desoxidation erforderliche Zeit unnötig verlängert. Bei zu starker Überschreitung der bevorzugten Temperatur des Metallpulvers besteht die Gefahr zu starker Primärkornvergrößerung.

Der Reaktor, in dem sich Metallpulver und reduzierendes Metall/Metallhydrid an getrennten Orten befinden, kann einheitlich temperiert sein, wenn der Dampfdruck des Metall/Metallhydrides bei der Desoxidationstemperatur in dem geforderten Bereich liegt.

Bevorzugt wird als reduzierendes Metall Magnesium und/oder Magnesiumhydrid eingesetzt.

Vorzugsweise wird der Desoxidationsreaktor von einem inerten Trägergas langsam durchströmt. Der Gasdruck im Reaktor beträgt vorzugsweise 50 bis 500 hPa, besonders bevorzugt 100 bis 450 hPa, insbesondere bevorzugt 200 bis 400 hPa.

Als Trägergas sind inerte Gase wie Helium, Neon, Argon oder deren Mischungen geeignet. Vorteilhaft können geringe Zusätze von Wasserstoff sein. Das Trägergas wird vorzugsweise vor oder während der Einleitung in den Reaktor auf die Reaktortemperatur vorgewärmt, so dass eine Dampfkondensation des reduzierenden Metalls vermieden wird.

- 5 -

Fig. 1 zeigt schematisch einen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Desoxidationsverfahrens bevorzugt einsetzbaren Reaktor. Der Reaktor 1 weist zwei Reaktorräume 2 und 3, die durch einen Kanal 6 verbunden sind, auf. In dem Reaktorraum 2 wird der Tiegel 4, der das Primärpulver enthält, aufgestellt. Der Reaktorraum 3 enthält den Tiegel 5 mit dem zu verdampfenden reduzierenden Metall/Metallhydrid. Reaktorräume 2 und 3 sowie der Verbindungskanal 6 weisen vorzugsweise getrennte Heizungen 7, 8 und 9 zur Einstellung der Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  auf. Das reduzierende Metall/Metallhydrid wird bei der Temperatur  $T_3$  verdampft. Die Temperatur  $T_2$  in dem Kanal 6 wird so gewählt, dass eine Kondensation des reduzierenden Metalls/Metallhydrids dort sicher vermieden wird. Zum Transport des reduzierenden metall-/Metallhydriddampfes wird in den Reaktorraum 3 ein inertes Trägergas 10 eingespeist und aus dem Reaktorraum 2 unter Aufrechterhaltung eines Druckes  $P$  abgezogen.

Das erfindungsgemäße Desoxidationsverfahren kann vorteilhaft bei allen Metallpulvern eingesetzt werden. Bevorzugt sind jedoch hoch sinteraktive Tantal-Primärpulver mit hoher spezifischer Oberfläche von 4 bis  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt 6 bis  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . Das Verfahren kann aber auch für agglomerierte, also im Hochvakuum temperaturbehandelte Primärpulver, angewendet werden.

Bevorzugte Metall-Primärpulver weisen ferner eine nach ASTM B 822 (Gerät Malvern MasterSizer S $\mu$ ) bestimmte Korngrößenverteilung (Sekundärstruktur) charakterisiert durch D10 von 3 bis 25  $\mu\text{m}$ , D50 von 15 bis 80  $\mu\text{m}$  und D90 von 50 bis 280  $\mu\text{m}$  auf, wobei die D10, D50 und D90 die 10-, 50-(Median) bzw. 90-Massenpercentile der Korngrößenverteilung beschreiben. Die Korngrößenverteilung der Primärpulver bleibt bei der Desoxidation im wesentlichen erhalten. Im Allgemeinen sind die nach ASTM B 822 bestimmten Korngrößenverteilungen charakterisiert durch D10 von 3 bis 50  $\mu\text{m}$ , D50 von 15 bis 150  $\mu\text{m}$  und D90 von 50 bis 400  $\mu\text{m}$ ;

Besonders bevorzugte Metall-Primärpulver wurden nach einem nicht vorveröffentlichten Vorschlag der Anmelderin durch Reduktion feinteiliger Oxidpulver mittels dampfförmiger reduzierender Metalle wie Aluminium, Magnesium, Calcium, Barium und/oder Lanthan und/oder deren Hydride, insbesondere Magnesium, unter einem inerten Trägergas hergestellt, wobei die Reduktion bei einem Dampfpartialdruck des reduzierenden Metalls/Metallhydrides von 5 bis 110 hPa, bevorzugt weniger als 80 hPa, insbesondere bevorzugt zwischen 8 und 50 hPa und einem Trägergasdruck von 50 bis 800 hPa, bevorzugt weniger als 600 hPa, insbesondere bevorzugt zwischen 100 und 500 hPa, durchgeführt wird.

Als Tantalpentoxidpulver wird vorzugsweise ein poröses, schwammartiges Pulver mit nach ASTM B 822 (Gerät Malvern MasterSizer S $\mu$ ) bestimmter Teilchengröße von D10: 2 bis 70  $\mu\text{m}$ , D50: 15 bis 200  $\mu\text{m}$  und D90: 80 bis 430  $\mu\text{m}$  und einer nach ASTM D 3663 bestimmten Oberfläche (BET) von 0,05 bis  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  eingesetzt.

- 6 -

Als Tantalphoxidpulver wird insbesondere ein poröses, schwammartiges Pulver mit nach ASTM B 822 (Gerät Malvern MasterSizer S $\mu$ ) bestimmter Teilchengrößeverteilung von D10: 2 bis 30  $\mu\text{m}$ , D50: 15 bis 175  $\mu\text{m}$  und D90: 80 bis 320  $\mu\text{m}$  und einer nach ASTM D 3663 bestimmten Oberfläche (BET) von 0,05 bis 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$  eingesetzt.

Bei diesem bevorzugten Reduktionsverfahren kann die Reduktionstemperatur auf 680 bis 880°C, ohne wesentliche Verlängerung der Reduktionszeit, abgesenkt werden. Bei Einsatz von Tantal- oder Nioboxidagglomeratpulvern mit Primärteilchengrößen (Durchmesser bei sphärischen Primärteilchen, geringste Abmessung bei nicht-sphärischen Primärteilchen) von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  sind Reduktionszeiten zwischen 6 und 12 Stunden, vorzugsweise bis zu 9 Stunden ausreichend. Nicht zuletzt bedingt die geringere Reaktionstemperatur eine nicht unerhebliche Einsparung von Energie und die Schonung von bei der Reduktion erforderlichen verfahrenstechnischen Apparaten. Es werden metallische Primärpulver mit einer besonders günstigen Sekundärstruktur erhalten.

Nach Beendigung der Reduktion erfolgt eine Passivierung der erhaltenen Metall-Primärpulver durch Oxidation der Pulverteilchenoberfläche durch kontrollierte allmähliche Sauerstoffeinleitung in den Reaktor nach Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb 100°C und Außwäschung des gebildeten Oxides des reduzierenden Metalls mittels Säuren und Wasser.

Dabei werden Tantalpulver mit spezifischen Oberflächen bis 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise von 6 bis 15  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere bevorzugt von 8 bis 14  $\text{m}^2/\text{g}$ , im wesentlichen unter Erhaltung der Teilchengrößeverteilung des Ausgangsoxides mit bereits hervorragender mechanischer Stabilität der Teilchen erhalten.

Der Sauerstoffgehalt des Tantal-Primärpulvers nach Passivierung liegt bei ca. 3000  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  insbesondere bei 2400  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  bis 4500  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ , oder von 2500  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  bis 3600  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ , oder von 2600  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  bis 3100  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ , insbesondere weniger als 3000  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ .

Der Stickstoffgehalt der Pulver gemäß der Erfindung liegt meist bei 100 ppm bis 10000 ppm, oder bei 400 ppm bis 7500 ppm, oder bei 400 ppm bis 5000 ppm, insbesondere bei 400 ppm bis 3000 ppm. Sauerstoff- und Stickstoffgehalte werden vorteilhaft mit einem Nitrogen/ Oxygen Determinator Modell TC 501-645 (Leco Instrum GmbH) bestimmt.

Der Phosphorgehalt der Pulver gemäß der Erfindung liegt meist bei 10 ppm bis 400 ppm, oder bei 10 ppm bis 250 ppm, oder bei 10 ppm bis 200 ppm, insbesondere bei 10 ppm bis 150 ppm.

Dem Fachmann ist bekannt, auf welche Weise der Stickstoff- oder Phosphorgehalt gezielt eingestellt werden kann.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Tantalpulver mit großer spezifischer Oberfläche sind für die Herstellung von Elektrolytkondensatoren mit spezifischen Kapazitäten im Bereich von 100.000 bis 350.000 µFV/g in an sich bekannter Weise durch Pressen zu Anodenstrukturen, Sintern der Anodenstrukturen zu Anodenkörpern bei 1200 bis 1250°C, Formieren und Anbringen der Gegenelektrode, geeignet. Ungesinterte Anodenkörper, die aus dem Pulver gemäß der Erfindung erhalten wurden, besitzen eine Pressfestigkeit von 1 kg bis 11 kg, oder von 2 kg bis 8 kg, oder von 2 kg bis 6 kg, insbesondere von 1 kg bis 4 kg. Gesinterte Anodenkörper, die aus dem Pulver gemäß der Erfindung erhalten wurden, besitzen eine Pressfestigkeit von größer als 10 kg, oder von größer als 20 kg, oder von größer als 30 kg, insbesondere größer als 40 kg. Die Pressfestigkeiten der gesinterten oder ungesinterten Anoden werden mit einem Prüfgerät der Fa. Prominent, Modell „Promi 3001“, bestimmt. Für die Bestimmung der Preßfestigkeit von ungesinterten Anoden werden zylindrische Anoden mit einer Masse von 500 mg, einem Durchmesser von 5,1 mm und einer Länge von 4,95 mm verwendet, die ohne eingebetteten Draht auf eine Preßdichte von 5,0 g/cm<sup>3</sup> gepresst wurden.

Für die Bestimmung der Pressfestigkeit von gesinterten Anoden werden zylindrische Anoden mit einer Masse von 140 mg, einem Durchmesser von 3,00 mm und einer Länge von 3,96 mm verwendet, die mit eingebetteten Draht auf eine Preßdichte von 5,0 g/cm<sup>3</sup> gepreßt und anschließend für 10 Minuten im Hochvakuum ( $10^{-4}$  mbar) bei 1210 °C gesintert wurden.

Bevorzugte Tantalpulver sind hochrein, insbesondere bezüglich der Gehalte an Verunreinigungen, die den Reststrom negativ beeinflussen können: Die Summe der Gehalte an Natrium und Kalium liegt unter 5 ppm, vorzugsweise unter 2 ppm, die Summe der Gehalte an Eisen, Chrom und Nickel liegt unter 25 ppm, vorzugsweise 15 ppm.

Die Schüttdichte bevorzugter Tantalpulver liegt in dem für Verarbeitung zu Kondensatoren günstigen Bereich von 25 bis 35 g/inch<sup>3</sup>.

Die Fließfähigkeit (Hall-Flow) der Pulver liegt bei kleiner als 150 s/25 g oder bei 100 s/25 g oder bei 50 s/25 g, insbesondere bei 35 s/25 g.

Die Fließfähigkeit wurde in einer Vorrichtung ermittelt, wie sie in Figur 5 abgebildet ist. Diese Vorrichtung weist einen Fließtrichter 1 auf, in welche 25 g der Probe gegeben wird. Der Fließtrichter besitzt eine obere Öffnung 5 mit einem Durchmesser von 50,5 mm, eine untere Öffnung 6 mit einem Durchmesser von 3,8 mm, eine Höhendifferenz 4 von 45,6 mm und einen Neigungswinkel 7 von 30,8°. Dieser Trichter ist befestigt an einem Vibrator 3, mit einem Schalter 2, dessen Vibrationsgeschwindigkeit eingestellt werden kann. Für den Versuch wurde betrug die Vibrationsrate 38,5 Vibrationen pro Sekunde.

Die Pulver gemäß der Erfindung weisen außerdem einen FSSS-Wert (Fisher Sub Sieve Sizer) bestimmt nach ASTM B 330-02 von 0,1 µm bis 4 µm, oder von 0,5 µm bis 3 µm, oder von 0,5 µm bis 2,5 µm, insbesondere von 0,8 µm bis 2,2 µm auf.

Die Porenverteilungen von aus diesen Pulvern hergestellten gesinterten Anoden (zylindrische Form, Preßdichte 5.0 g/cm<sup>3</sup>, Durchmesser 5.10 mm, Länge 4.95 mm, Masse 500 mg, Sinterung bei 1210 °C bei 10<sup>4</sup> mbar für 10 Minuten) zeigen ein oder mehrere Maxima, die in einem Bereich von 0,05 µm bis 10 µm Größe, oder von 0,05 µm bis 5 µm Größe, oder von 0,05 µm bis 3 µm Größe, oder von 0,05 µm bis 1 µm Größe liegen (zur Bestimmung der Porengrößenverteilung dient ein Gerät der Fa. Micrometrics, „Auto Pore III“ mit der Meßsoftware „Auto Pore IV“)

In einer Ausgestaltung der Erfindung weist das desoxidierte Pulver gemäß der Erfindung eine Schüttdichte von 25 g/inch<sup>3</sup> bis 32 g/inch<sup>3</sup>, eine spezifische Oberfläche von 5 m<sup>2</sup>/g bis 8 m<sup>2</sup>/g sowie eine nach ASTM B 822 (Gerät Malvern MasterSizer S $\mu$ ) bestimmte Korngrößenverteilung (Sekundärstruktur) charakterisiert durch D10 von 30 bis 40 µm, D50 von 120 bis 135 µm und D90 von 240 bis 265 µm auf, wobei die D10, D50 und D90 die 10-, 50-(Median) bzw. 90-Massenpercentile der Korngrößenverteilung beschreiben und die spezifische Kapazität beträgt 280.000 µFV/g bis 340.000 µFV/g bei Formierung bei 10 V bzw. 230.000 µFV/g bis 280.000 µFV/g bei einer Formierung bei 16 V. Die Restströme liegen bei 0,4 nA/µFV bis 0,65 nA/µFV (10 V Formierspannung), bzw. bei 0,4 nA/µFV bis 0,5 nA/µFV (16 V Formierspannung).

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung weist das desoxidierte Pulver gemäß der Erfindung eine Schüttdichte von 25 g/inch<sup>3</sup> bis 35 g/inch<sup>3</sup>, eine spezifische Oberfläche von 1,9 m<sup>2</sup>/g bis 7,8 m<sup>2</sup>/g sowie eine nach ASTM B 822 (Gerät Malvern MasterSizer S $\mu$ ) bestimmte Korngrößenverteilung (Sekundärstruktur) charakterisiert durch D10 von 14 bis 20 µm, D50 von 29 bis 47 µm und D90 von 51 bis 87 µm auf, wobei die D10, D50 und D90 die 10-, 50-(Median) bzw. 90-Massenpercentile der Korngrößenverteilung beschreiben und die spezifische Kapazität beträgt 125.000 µFV/g bis 344.000 µFV/g, oder 150.000 µFV/g bis 320.000 µFV/g, oder 180.000 µFV/g bis 310.000 µFV/g bei Formierung bei 10 V bzw. 120.000 µFV/g bis 245.000 µFV/g bei einer Formierung bei 16 V. Die Restströme liegen bei 0,4 nA/µFV bis 0,98 nA/µFV, oder bei 0,4 nA/µFV bis unter 0,9 nA/µFV (10 V Formierspannung) bzw. bei 0,4 nA/µFV bis 0,75 nA/µFV (16 V Formierspannung).

Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die vorliegender Erfindung. Auf die zitierten Literaturstellen wird Bezug genommen, diese sind somit Bestandteil der Offenbarung.

### Beispiele 1 bis 12

#### A) Reduktion von Tantalpentoxid

Für die Beispiele 1 bis 9 (Primärpulver 1 bis 9) wird ein feinteiliges, teilversintertes Ausgangs-Tantalpentoxid mit einer nach ASTM B 822 (Gerät Malvern MasterSizer S $\mu$ ) bestimmten Teilchengrößenverteilung entsprechend einem D10-Wert von 17,8  $\mu\text{m}$ , einem D50-Wert von 34,9  $\mu\text{m}$  und einem D90-Wert von 71,3  $\mu\text{m}$  und einer ASTM D 3663 bestimmten spezifischen Oberfläche (BET) von 0,14  $\text{m}^2/\text{g}$  eingesetzt. Die Einzelteilchen des Pulvers sind hochporös und haben angenähert sphärische Gestalt. Aus REM-Aufnahmen ist erkennbar, dass die Teilchen aus stark versinterten Agglomeraten von angenähert kugelförmigen Primärteilchen eines mittleren Durchmessers von 2,4  $\mu\text{m}$  (visuell bestimmt aus REM-Aufnahmen) bestehen. Fig. 2 zeigt eine REM-Aufnahme des Ausgangspentoxides.

In den Beispielen 10 bis 12 (Primärpulver 10 bis 12) wird von einem entsprechenden Material mit unregelmäßiger Gestalt und einer durch D10=32,4 $\mu\text{m}$ , D50=138,7 $\mu\text{m}$  und D90=264,8 $\mu\text{m}$  charakterisierten Teilchengrößenverteilung ausgegangen. Die spezifische Oberfläche beträgt 0,12  $\text{m}^2/\text{g}$ . Das Ausgangs-Tantalpentoxid wird auf einem Geflecht aus Tantaldraht in einen mit Tantalblech ausgekleideten Reaktor oberhalb eines Tiegels, der die 1,1-fach stöchiometrische Menge (bezogen auf den Sauerstoffgehalt des Pentoxides) an Magnesium enthält, gegeben. Der Reaktor wird durch einen Ofen beheizt. Unterhalb des Magnesium enthaltenden Tiegels befindet sich am Reaktor eine Gaseinlassöffnung sowie oberhalb der Tantalpentoxidschüttung eine Gasabzugsöffnung. Der Gasinnendruck des Ofens kann über eine die Ofenwand durchdringende Stichleitung gemessen werden. Als Schutzgas wird Argon eingesetzt, das langsam durch den Ofen strömt. Vor Beginn des Aufheizens auf die Reduktionstemperatur wird der Reaktor mit Argon gespült. Vor dem Erreichen der Reduktionstemperatur wird der Argondruck für die Reduktion eingestellt. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen des Reaktors wird allmählich Luft in den Reaktor gegeben, um das Metallpulver gegen Abbrand zu passivieren. Das gebildete Magnesiumoxid wird durch Waschen mit Schwefelsäure und anschließend entmineralisiertem Wasser bis zur Neutralität entfernt. Tabelle 1 zeigt die Reduktionsbedingungen und Eigenschaften der nach dem Abkühlen und Passivieren erhaltenen Primärpulver der Beispiele 1 bis 12. Die Werte „Mastersizer D10, D50, D90“ sind nach ASTM B 822 bestimmt. In der rechten Spalte ist der Sauerstoffgehalt des reduzierten Tantals bezogen auf die spezifische Oberfläche angegeben, d.h. der Quotient aus Sauerstoffgehalt in ppm und der nach BET gemessenen spezifischen Oberfläche. Ein oberflächlicher Sauerstoffgehalt von etwa 3000 ppm/( $\text{m}^2/\text{g}$ ) ist erforderlich, da das Tantalpulver andernfalls pyrophor wäre und bei Kontakt mit der Umgebungsluft abbrennen würde.

Die Beispiele 1 bis 12 wurden bei im wesentlichen konstantem Argon-Druck und konstanter Reaktortemperatur durchgeführt. Die Reaktortemperatur definiert jeweils auch den Magnesiumdampfpartialdruck: 8 hPa bei 700°C, 19 hPa bei 750°C, 29 hPa bei 780°C, 39 hPa bei 800°C, 68 hPa bei 840°C, 110 hPa bei 880°C.

Tabelle 1:

| Bsp.<br>Nr. | Reduktionsbedingungen |                              |                     | Produkteigenschaften<br>Primärpulver     |      |                    |       |   |
|-------------|-----------------------|------------------------------|---------------------|--|------|--------------------|-------|---|
|             | Gasdruck<br>hPa       | Reaktor-<br>Temperatur<br>°C | Reg.-<br>Dauer<br>h | Spez.<br>Oberfläche<br>m <sup>2</sup> /g | D10  | Mastersizer<br>D50 | D90   | O <sub>2</sub> -<br>Gehalt<br>µg/m <sup>2</sup> |
| 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  |

Fig. 3 zeigt eine REM-Aufnahme des Primärpulvers nach Beispiel 9. Fig. 4 zeigt eine REM-Aufnahme des Primärpulvers nach Beispiel 3.

Die Korngrößenverteilung blieb bei allen Proben in etwa erhalten, wie aus den Mastersizer D10-, D50- und D90-Werten erkennbar ist. Es ergab sich aber eine vom Dampfpartialdruck des reduzierenden Metalls abhängige spezifische Oberfläche. Der Sauerstoffgehalt aller Proben lag im wesentlichen bei etwa 3000 µg/m<sup>2</sup> (ppm/(m<sup>2</sup>/g)) Oberfläche, d.h. der Sauerstoffgehalt überstieg kaum den notwendigen Sauerstoffgehalt, damit die Pulver nicht im Kontakt mit der Umgebung abbrannten.

#### B) Desoxidation der Tantalpulver

Die Primärpulver der Beispiele 1 bis 12 wurden mit Ammoniumhydrogenphosphatlösung getränkt und getrocknet, so dass eine Phosphordotierung von 150 ppm resultiert. Die Pulver wurden anschließend in einem Tiegel in ein horizontales Reaktorrohr eingebracht. In einem Abstand von dem die Pulver enthaltenden Tiegel wurde eine Tiegel mit der 1,2-fach stöchiometrischen Menge an Magnesium bezogen auf den Sauerstoffgehalt des Pulvers in das Reaktorrohr eingebracht. Die Tiegel können durch außerhalb des Reaktorrohrs angeordnete getrennte Heizungen beheizt werden. Das Reaktorrohr wird mittels eines vor dem Magnesium enthaltenden Tiegels vorgesehenen Gaseinlasses mit Argon-Schutzgas gespült,

das hinter dem das Tantalpulver enthaltenden Tiegel abgezogen wird. Der Reaktor wird im Bereich des das Pulver enthaltenden Tiegels auf die in Tabelle 2 angegebene Pulvertemperatur erhitzt und der Gasdruck mittels entsprechender Regelventile auf den in Tabelle 2 angegebenen Gasdruck geregelt. Anschließend wird der das Magnesium enthaltende Tiegel auf die in Tabelle 2 angegebene Magnesiumtemperatur erhitzt. Die Desoxidationsbedingungen werden für die ebenfalls in Tabelle 2 angegebene Dauer aufrechterhalten. Anschließend wird der Reaktor abgekühlt und bei Erreichen einer Temperatur von unterhalb 100°C durch allmähliches Einleiten von Luft das Tantalpulver passiviert, vom Magnesiumoxid frei gewaschen und durch ein Sieb mit 400µm Maschenweite gerieben. Die Teilchengrößenverteilung der erhaltenen Pulver (als D10-, D50,- und D90-Wert nach ASTM B 822) und die spezifische Oberfläche sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2:

| Bsp.<br>Nr. | Desoxidationsbedingungen |              |               |       | Pulvereigenschaften<br>nach Desoxidation |       |       |                          |                     |
|-------------|--------------------------|--------------|---------------|-------|--|-------|-------|--------------------------|---------------------|
|             | Pulver-<br>Temp.         | Mg-<br>Temp. | Gas-<br>druck | Dauer | Mastersizer                              |       |       | Spez.<br>Ober-<br>fläche | Schütt-<br>dichte   |
|             | °C                       | °C           | hPa           | h     | D10                                      | D50   | D90   | m <sup>2</sup> /g        | g/inch <sup>3</sup> |
| 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                |
| 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                |

Tabelle 3:

| Bsp.<br>Nr. | Chemische Analyse 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 |

Aus den Pulvern wurden Presskörper der Abmessung 3 mm Durchmesser und 3,96 mm Länge mit einer Pressdichte von 5,0 g/cm<sup>3</sup> hergestellt, wobei in die Pressmatrize vor dem Einfüllen der Pulver ein Tantaldraht von 0,2 mm Dicke als Kontaktdraht eingelegt wurde. Die Presskörper wurden bei 1210°C im Hochvakuum während 10 Minuten versintert.

Die Anodenkörper wurden in 0,1%ige Phosphorsäure eingetaucht und bei einer auf 150 mA begrenzten Stromstärke bis zu einer Formierspannung von 10 bzw. 16 V formiert. Nach Abfallen der Stromstärke wurde die Spannung noch eine Stunde aufrechterhalten. Zur Messung der Kondensatoreigenschaften wurde eine Kathode aus 18%iger Schwefelsäure eingesetzt. Es wurden mit einer Wechselspannung von 120 Hz gemessen. Spezifische Kapazität und Reststrom sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4:

| Bsp.<br>Nr. | Kondensator<br>Formierspannung 10V |                    | Kondensator<br>Formierspannung 16V |                    |
|-------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|
|             | Spez.<br>Kapazität                 | Spez.<br>Reststrom | Spez.<br>Kapazität                 | Spez.<br>Reststrom |
|             | µFV/g                              | nA/µFV             | µFV/g                              | nA/µFV             |
| 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               |

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Desoxidation von Ventilmetallpulvern mittels reduzierender Metalle wie Aluminium, Magnesium, Calcium, Barium und/oder Lanthan und/oder deren Hydride unter einem inerten Trägergas, dadurch gekennzeichnet, dass die Desoxidation ohne Kontakt des zu desoxidierenden Ventilmetallpulvers mit flüssigem reduzierenden Metall/Metallhydrid durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Desoxidation bei einem Dampfpartialdruck des reduzierenden Metalls/Metallhydrides von 5 bis 110 hPa durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Dampfdruck des reduzierenden Metalls/Metallhydrids weniger als 100 hPa beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Dampfdruck des reduzierenden Metalls zwischen 30 und 80 hPa beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Ventilmetallpulver aus Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän und/ oder Wolfram, vorzugsweise Niob und/oder Tantal, eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Tantalpulver eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als reduzierendes Metall Magnesium und/oder Magnesiumhydrid eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Desoxidation unter einem inerten Trägergas bei einem Druck von 50 bis 500 hPa, vorzugsweise weniger als 100 bis 450 hPa, insbesondere bevorzugt 200 bis 400 hPa, beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Tantalpulver für Elektrolytkondensatoren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Tantal-Primärpulver mit einer spezifischen Oberfläche von 4 bis 20 m<sup>2</sup>/g einer Desoxidation mit Magnesiumdampf bei einem Magnesium-Dampfdruck von 5 bis 110 hPa ohne Kontakt zu flüssigem Magnesium unterzogen wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Tantalpulver für Elektrolytkondensatoren, dadurch gekennzeichnet, dass ein durch Reduktion von Tantaloxid erhaltenes Tantal-Primärpulver mit einer spezifischen Oberfläche von 4 bis 20 m<sup>2</sup>/g einer Desoxidation mit Magnesiumdampf bei einem Magnesium-Dampfdruck von 5 bis 110 hPa ohne Kontakt zu flüssigem Magnesium unterzogen wird.
11. Tantalpulver mit einer spezifischen Oberfläche von 4 bis 8 m<sup>2</sup>/g, das nach Pressen auf eine Pressdichte von 5 g/cm<sup>3</sup> und Sintern bei 1210°C über 10 Minuten nach Formieren bis zu einer Formierspannung von 10V eine Kapazität von 220.000 bis 350.000 µFV/g aufweist.
12. Tantalpulver mit einer spezifischen Oberfläche von 3,5 bis 6 m<sup>2</sup>/g, das nach Pressen auf eine Pressdichte von 5 g/cm<sup>3</sup> und Sintern bei 1210°C über 10 Minuten nach Formieren bis zu einer Formierspannung von 10V eine Kapazität von 180.000 bis 250.000 µFV/g aufweist.
13. Tantalpulver nach Anspruch 11 oder 12 mit einer spezifischen Oberfläche von 4 bis 8 m<sup>2</sup>/g, das nach Pressen auf eine Pressdichte von 5 g/cm<sup>3</sup> und Sintern bei 1210°C über 10 Minuten nach Formieren bis zu einer Formierspannung von 10V eine Kapazität von 220.000 bis 350.000 µFV/g und nach Formieren bis zu einer Formierspannung von 16 V eine Kapazität von 200.000 bis 300.000 µFV/g aufweist.
14. Tantalpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13 mit einer Schüttdichte von 25 bis 35 g/inch<sup>3</sup>.
15. Tantalpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14 mit einem Gehalt an Natrium und Kalium von insgesamt weniger als 5 ppm und einem Gehalt an Eisen, Chrom und Nickel von insgesamt weniger als 25 ppm.
16. Tantalpulver nach Anspruch 15 mit einem Gehalt an Natrium und Kalium von insgesamt weniger als 2 ppm.
17. Tantalpulver nach Anspruch 15 oder 16 mit einem Gehalt an Eisen, Chrom und Nickel von insgesamt weniger als 15 ppm.

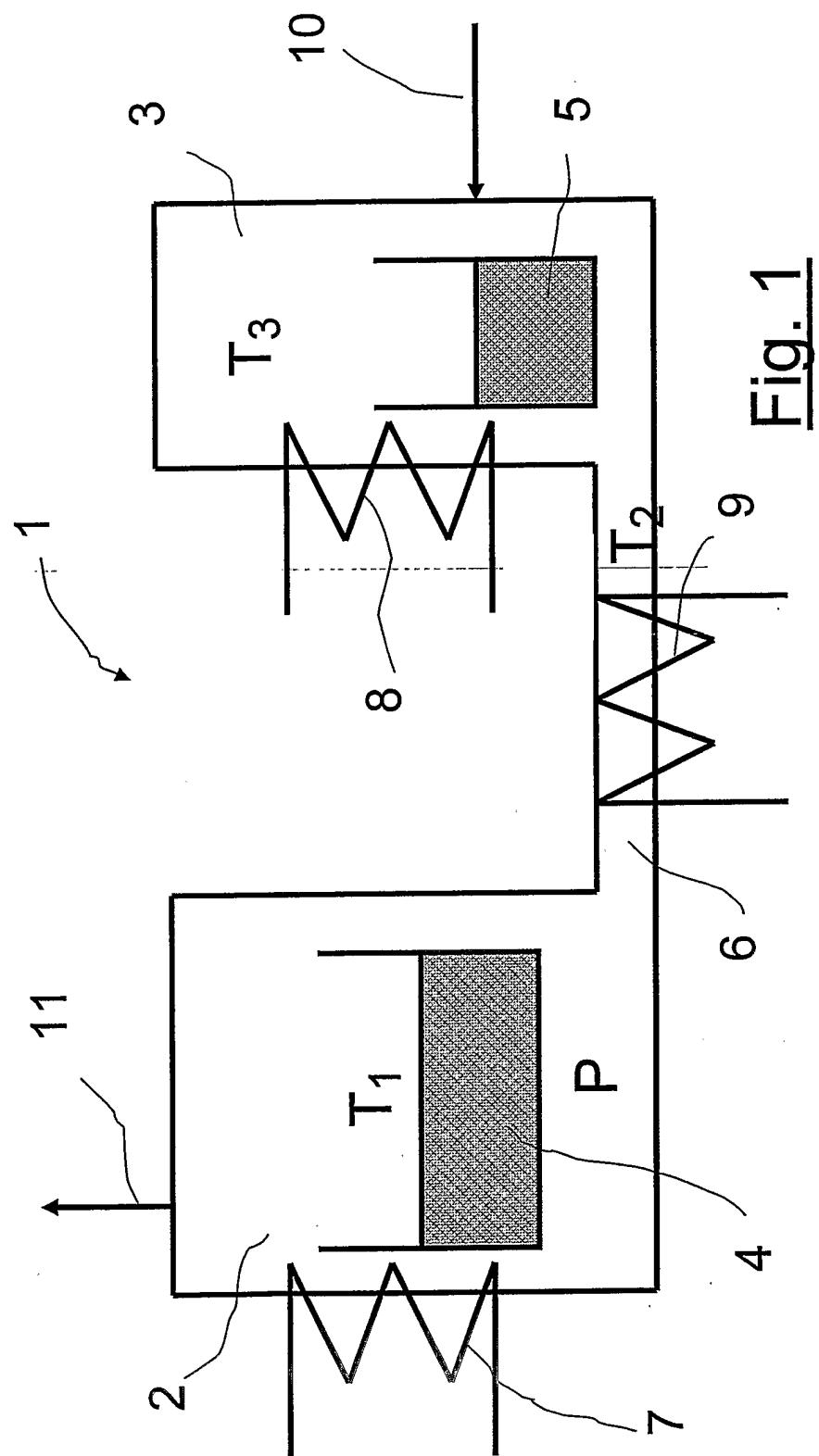


Fig. 1

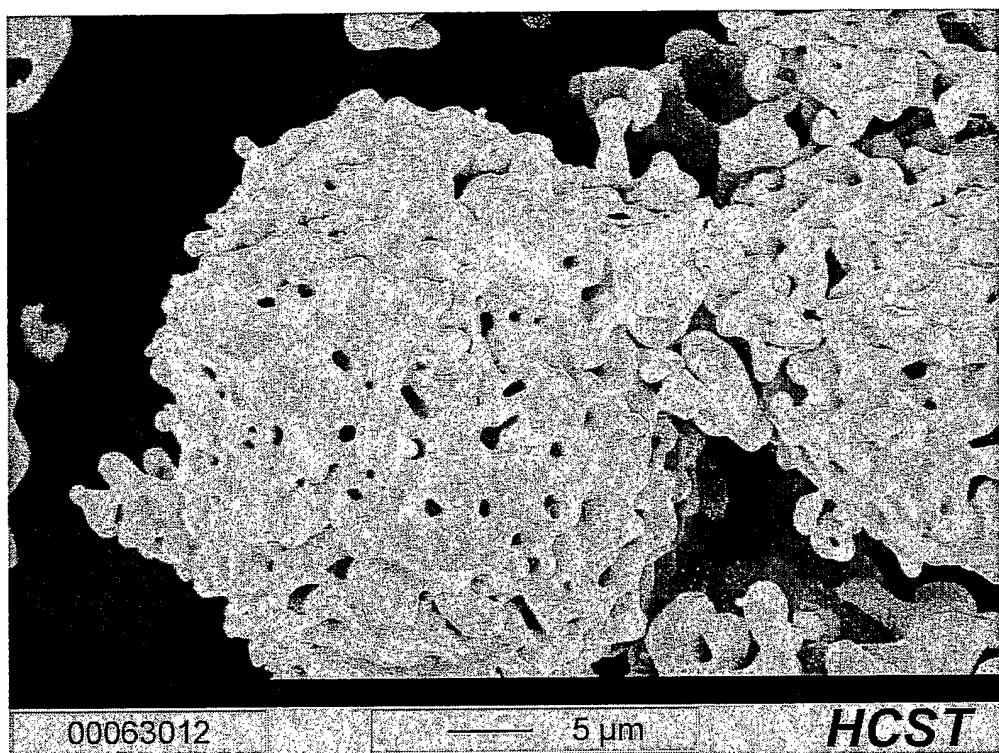


Fig. 2

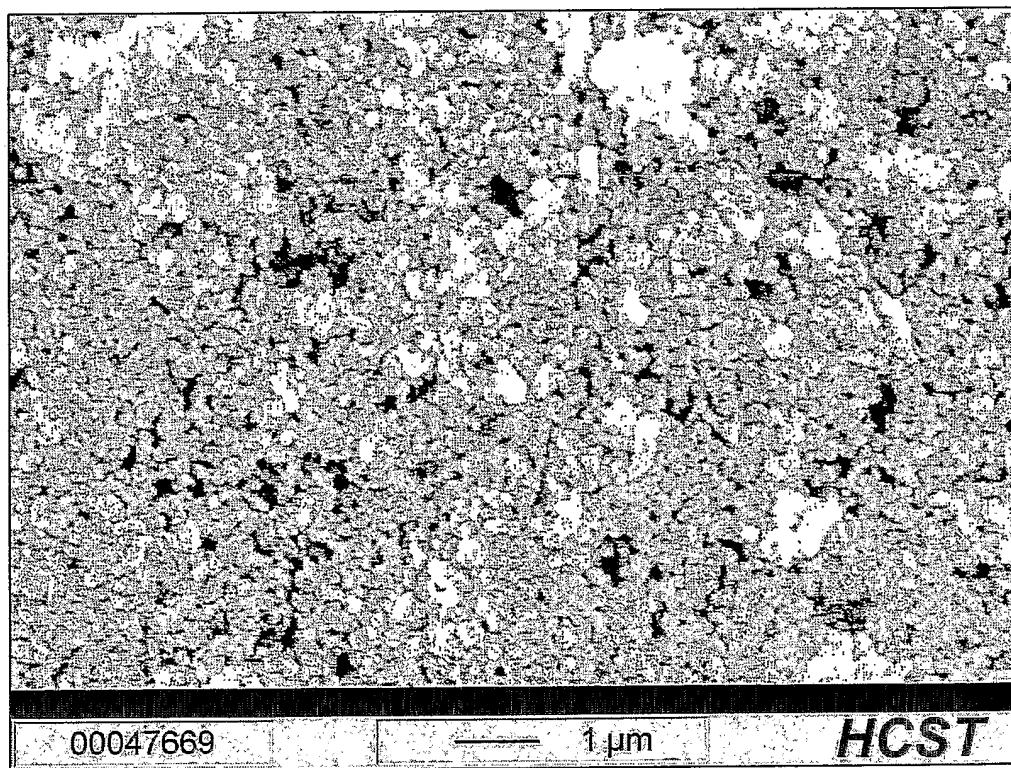


Fig. 3

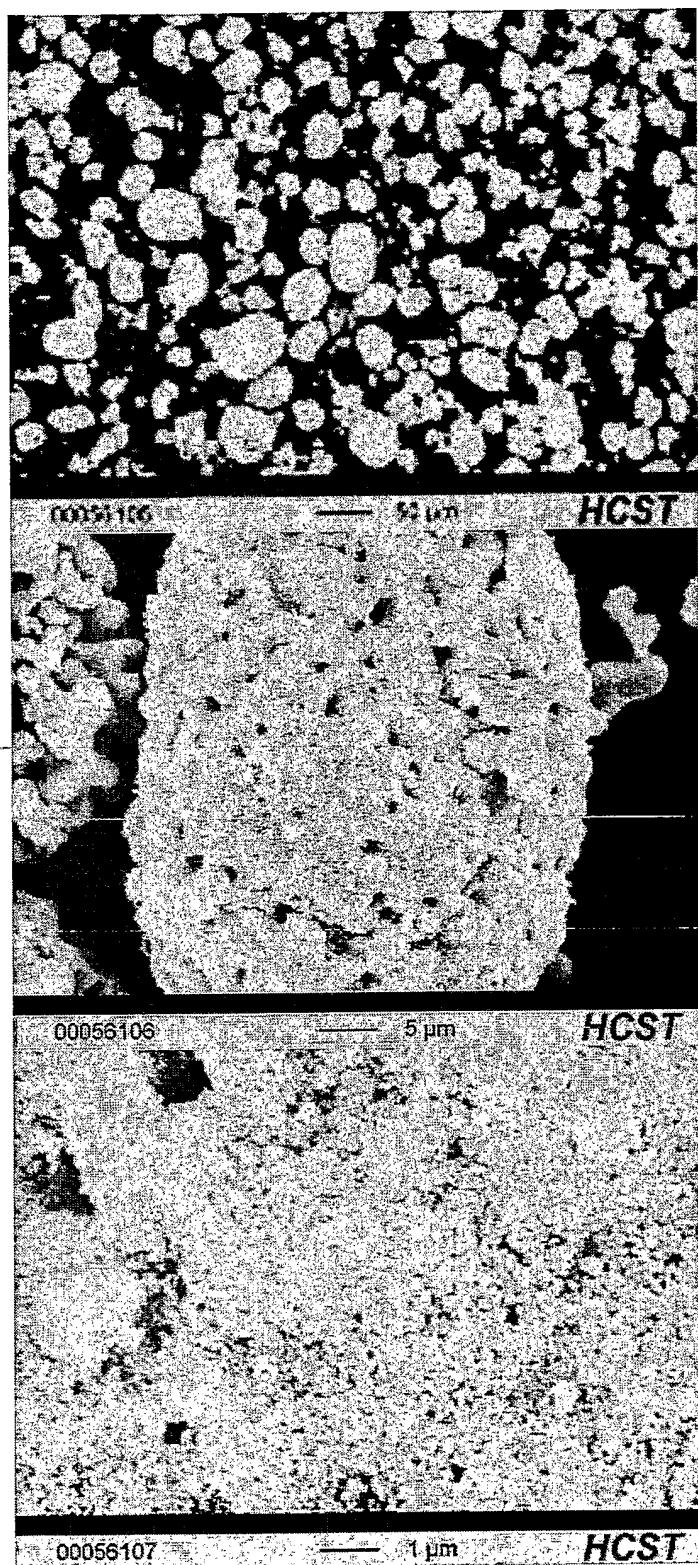
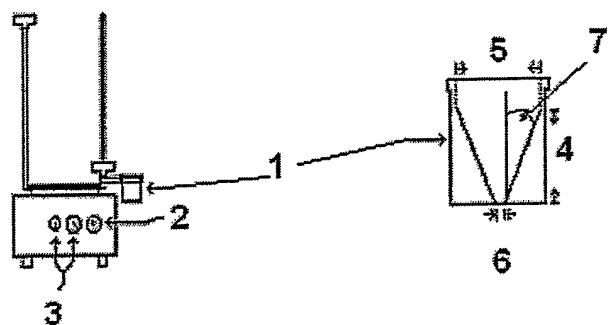


Fig. 4



Figur 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/010362

|  |  |   |          |                       |
|--|--|---|----------|-----------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |  |   |          |                       |
| B22F1/00   | B22F9/02   | C22B5/04  | C22B9/00 | C22B9/05              |
| C22B34/24  | H01G9/05   |   |          |                       |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |   |          |                       |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |  |   |          |                       |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  |  |   |          |                       |
| B22F C22B H01G   |  |   |          |                       |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |  |   |          |                       |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)   |  |   |          |                       |
| EPO-Internal, WPI Data, PAJ  |  |   |          |                       |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |   |          |                       |
| Category °   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                             |   |          | Relevant to claim No. |
| X  | US 6 558 447 B1 (SHEKHTER LEONID N ET AL)<br>6 May 2003 (2003-05-06)<br>column 5 – column 6; claim 31<br>----- |   |          | 1-17                  |
| X  | US 6 051 326 A (FIFE ET AL)<br>18 April 2000 (2000-04-18)<br>the whole document<br>-----                       |   |          | 1                     |
| A  | US 4 722 756 A (HARD ET AL)<br>2 February 1988 (1988-02-02)<br>abstract<br>-----                               |   |          | 1                     |
| A  | US 2002/050185 A1 (ODA YUKIO)<br>2 May 2002 (2002-05-02)<br>the whole document<br>-----                        |   |          | 1                     |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.  |  | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |          |                       |
| ° Special categories of cited documents :  |  |   |          |                       |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance   |  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention   |          |                       |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date   |  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  |          |                       |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                |  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. |          |                       |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means   |  | "&" document member of the same patent family   |          |                       |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   |  |   |          |                       |
| Date of the actual completion of the international search  |  | Date of mailing of the international search report  |          |                       |
| 13 December 2005   |  | 22/12/2005  |          |                       |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 |  | Authorized officer<br><br>Alvazzi Delfrate, M   |          |                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2005/010362

| Patent document cited in search report |    | Publication date | Patent family member(s) |              | Publication date |
|--|----|------------------|-------------------------|--------------|------------------|
| US 6558447                             | B1 | 06-05-2003       | NONE                    |              |                  |
| US 6051326                             | A  | 18-04-2000       | AU                      | 7150898 A    | 24-11-1998       |
|  |    |                  | BR                      | 9815473 A    | 19-02-2002       |
|  |    |                  | CN                      | 1257552 A    | 21-06-2000       |
|  |    |                  | EP                      | 0977899 A1   | 09-02-2000       |
|  |    |                  | JP                      | 2002514268 T | 14-05-2002       |
|  |    |                  | RU                      | 2224808 C2   | 27-02-2004       |
|  |    |                  | TW                      | 398016 B     | 11-07-2000       |
|  |    |                  | WO                      | 9849356 A1   | 05-11-1998       |
|  |    |                  | US                      | 6231689 B1   | 15-05-2001       |
| US 4722756                             | A  | 02-02-1988       | DE                      | 3737016 A1   | 08-09-1988       |
|  |    |                  | ES                      | 2006217 A6   | 16-04-1989       |
|  |    |                  | FR                      | 2611368 A1   | 02-09-1988       |
|  |    |                  | GB                      | 2201427 A    | 01-09-1988       |
|  |    |                  | JP                      | 1612175 C    | 30-07-1991       |
|  |    |                  | JP                      | 2036641 B    | 20-08-1990       |
|  |    |                  | JP                      | 63216901 A   | 09-09-1988       |
| US 2002050185                          | A1 | 02-05-2002       | JP                      | 2000226602 A | 15-08-2000       |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/010362

| <b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>  |  |  |          |          |
|--|--|--|----------|----------|
| B22F1/00   | B22F9/02   | C22B5/04   | C22B9/00 | C22B9/05 |
| C22B34/24  | H01G9/05   |  |          |          |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK  |  |  |          |          |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>  |  |  |          |          |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )<br><b>B22F C22B H01G</b>   |  |  |          |          |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen   |  |  |          |          |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br><b>EPO-Internal, WPI Data, PAJ</b>  |  |  |          |          |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>   |  |  |          |          |
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                 | Betr. Anspruch Nr.   |          |          |
| X  | US 6 558 447 B1 (SHEKHTER LEONID N ET AL)<br>6. Mai 2003 (2003-05-06)<br>Spalte 5 – Spalte 6; Anspruch 31<br>----- | 1-17   |          |          |
| X  | US 6 051 326 A (FIFE ET AL)<br>18. April 2000 (2000-04-18)<br>das ganze Dokument<br>-----                          | 1  |          |          |
| A  | US 4 722 756 A (HARD ET AL)<br>2. Februar 1988 (1988-02-02)<br>Zusammenfassung<br>-----                            | 1  |          |          |
| A  | US 2002/050185 A1 (ODA YUKIO)<br>2. Mai 2002 (2002-05-02)<br>das ganze Dokument<br>-----                           | 1  |          |          |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen   |  | <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie |          |          |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist                |  |  |          |          |
| *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |  |  |          |          |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  |  | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts            |          |          |
| 13. Dezember 2005  |  | 22/12/2005   |          |          |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Bevollmächtigter Bediensteter<br><b>Alvazzi Delfrate, M</b>    |          |          |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

|   |
|---|
| Internationales Aktenzeichen<br>PCT/EP2005/010362 |
|---|

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument |    | Datum der Veröffentlichung |  | Mitglied(er) der Patentfamilie  |  | Datum der Veröffentlichung   |
|---|----|----------------------------|--|---|--|--|
| US 6558447                                      | B1 | 06-05-2003                 |  | KEINE   |  |  |
| US 6051326                                      | A  | 18-04-2000                 | AU<br>BR<br>CN<br>EP<br>JP<br>RU<br>TW<br>WO<br>US | 7150898 A<br>9815473 A<br>1257552 A<br>0977899 A1<br>2002514268 T<br>2224808 C2<br>398016 B<br>9849356 A1<br>6231689 B1 |  | 24-11-1998<br>19-02-2002<br>21-06-2000<br>09-02-2000<br>14-05-2002<br>27-02-2004<br>11-07-2000<br>05-11-1998<br>15-05-2001 |
| US 4722756                                      | A  | 02-02-1988                 | DE<br>ES<br>FR<br>GB<br>JP<br>JP<br>JP             | 3737016 A1<br>2006217 A6<br>2611368 A1<br>2201427 A<br>1612175 C<br>2036641 B<br>63216901 A                             |  | 08-09-1988<br>16-04-1989<br>02-09-1988<br>01-09-1988<br>30-07-1991<br>20-08-1990<br>09-09-1988                             |
| US 2002050185                                   | A1 | 02-05-2002                 | JP   | 2000226602 A  |  | 15-08-2000   |