



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102881460 B

(45)授权公告日 2017.05.17

(21)申请号 201210425984.9

(22)申请日 2009.08.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102881460 A

(43)申请公布日 2013.01.16

(30)优先权数据

102008048614.0 2008.09.23 DE

(62)分案原申请数据

200980137296.9 2009.08.25

(73)专利权人 H.C.施塔克股份有限公司

地址 德国戈斯拉

(72)发明人 C.施尼特 H.布鲁姆

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘维升 林森

(51)Int.Cl.

H01G 9/052(2006.01)

G22C 1/08(2006.01)

B22F 9/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1437517 A,2003.08.20,

US 2002108469 A1,2002.08.15,

CN 1437517 A,2003.08.20,

审查员 蔡婷婷

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

阀金属和阀金属氧化物附聚物粉末及其制备方法

(57)摘要

本发明描述了特别适用于制备固体电解质电容器的阀金属和阀金属氧化物附聚物粉末。其在烧结到高度多孔的烧结体之后,具有高的骨架密度,即封闭孔含量低。该附聚物粉末具有好的相容性和优异的取决于比面积的滑动系数。

1. 用于制备适用于制备烧结的电容器阳极体的铌低氧化物附聚物粉末的方法,其特征在于将该附聚物粉末的前体颗粒与细碎成孔剂混合,通过压实得到该前体颗粒的富含孔的、粘附结合的附聚物,热除去该成孔剂,使该粘附结合的附聚物经历在足以形成烧结网桥的温度和持续时间的热处理,并将至少部分烧结的附聚物以本身已知的方式进一步加工成铌低氧化物附聚物粉末,且其中所用附聚物粉末的前体颗粒为氢氧化物或水合五氧化物。

2. 权利要求1的方法,其特征不在于所用的成孔剂是具有小于600℃的蒸发、升华或分解温度的铵盐。

3. 权利要求2的方法,其特征不在于所用的成孔剂是细碎的氯化铵和/或草酸铵。

4. 权利要求1-3中任一项的方法,其特征不在于该成孔剂以基于前体颗粒的体积计10-90体积%的量使用。

5. 权利要求1的方法,其中该附聚物粉末的前体颗粒与细碎成孔剂混合是通过将该附聚物粉末的前体颗粒在过氧化氢或含二氧化碳的水中浆化进行,并且其中通过压实得到该前体颗粒的富含孔的、粘附结合的附聚物,热除去该成孔剂是通过以干燥除去水以释放氧气或二氧化碳进行,以得到该前体颗粒的富含孔的、粘附结合的附聚物。

6. 权利要求1,2,3和5中任一项的方法,其特征不在于该前体颗粒具有大于80m²/g的比表面积。

7. 权利要求6的方法,其特征不在于该前体颗粒具有大于100m²/g的比表面积。

8. 根据权利要求1-7中任一项的方法制备的铌低氧化物附聚物粉末,其以m²/g表示的BET表面积和滑动系数 η 的乘积为0.33-0.75,且其中碳含量小于40 ppm。

9. 权利要求8的铌低氧化物附聚物粉末,其中其以m²/g表示的BET表面积和滑动系数 η 的乘积为0.45-0.58。

10. 权利要求8或9的铌低氧化物附聚物粉末,具有大于0.07的压实系数。

11. 电容器阳极,通过压制和烧结权利要求8-10中任一项的附聚物粉末而制成。

12. 电容器,包括权利要求11的电容器阳极。

13. 权利要求12的电容器在电气设备中的用途。

阀金属和阀金属氧化物附聚物粉末及其制备方法

[0001] 本申请是申请号为2009801372969申请的分案申请,申请号为2009801372969申请的申请日是2009年8月25日。

[0002] 本发明涉及用于制备电容器和用于电容器的烧结阳极体(Sinteranodenkörper)的阀金属和阀金属氧化物附聚物粉末(阀金属是Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、V、Mo、W、Al)及其混合物和合金,尤其是铌和/或钽或铌低氧化物的阀金属和阀金属氧化物附聚物粉末。

[0003] 所用的具有非常大的有效电容器面积且因此具有适用于移动通讯电子装置的小型设计的固体电解质电容器主要是具有施加到适合的导电载体上的五氧化二铌或五氧化二钽(Niob-bzw. Tantalpentoxid)阻挡层的那些,其中利用了所述载体层(“阀金属”)的稳定性、较高的介电常数、和可借助于电化学产生方法以非常均匀的层厚度制备的五氧化物绝缘层。所用的载体是相应五氧化物的金属或较低氧化态(低氧化物(Suboxide))导电前体。该载体(其同时构成该电容器的电极(阳极))是由通过烧结超细(feinstteilig)初生结构或已经为海绵状次生结构产生的高度多孔的海绵状结构构成的。该载体结构的表面被电解氧化为(“形成(formieren)”)该五氧化物,该五氧化物层的厚度是由该电解氧化的最大电压(形成电压)确定的。反电极是通过将该海绵状结构用硝酸锰(其热转化为二氧化锰)或用聚合物电解质或导电聚合物的聚合物分散体的液体前体浸渍并聚合(例如PEDT)而得到的。在一侧上用通过在产生该载体结构的过程中进行烧结而引入的钽或铌线以及在另一侧上用与该线绝缘的金属电容器壳制成该电极的电触点。

[0004] 电容器的电容C是由下式计算的:

$$[0005] \quad C = (F \cdot e) / (d \cdot V_F)$$

[0006] 其中F表示电容器表面积,e是介电常数,d是绝缘器层的厚度/伏特形成电压, V_F 是形成电压。

[0007] 通过超细初生和/或次生结构的烧结产生非常大的有效电容器表面积,也形成了其表面无效的封闭孔。因此该封闭孔降低了由该粉末制备的该电容器的体积基(volumenbezogene)电容。在使用没有封闭孔的次生结构的情况中,由于较高的体积基电容,在阳极体的制备中能够使用较高的烧结温度而不会损失电容,这又导致与使用常规粉末相比增厚的烧结颈(Sinterhälse)和更好的线接头。更好的线接头和更厚的烧结颈导致更稳定的阳极体和该电容器更好的泄漏电流、ESR和冲击电流性能(Stoßstrom)(也被称作电涌性能)。

[0008] 因此希望降低电容器中封闭孔的数量和体积。

[0009] 电容器阳极和用于电容器制备的次生结构(附聚物粉末)的开孔水平的一种度量是其骨架密度(Skelettdicht),其定义为该烧结体的质量与(固体含量的体积与封闭孔的体积之和)的比值。通过压汞仪法(Quecksilber-Intrusions-Porosimetrie)(也称作水银孔隙率测定法)测定阳极结构的骨架密度。用于获得电容器阳极的传统烧结工艺得到理论固体材料密度的80-88%的骨架密度。

[0010] 用于影响铌或钽的电容器阳极的孔结构以得到宽的或双峰的孔径分布的工艺已经变得已知的,其中在烧结步骤期间使用所谓的成孔剂(Porenbildner)。其中一方面(EP

1291100 A1、WO 2006/057455)作为成孔剂使用的是在加热到烧结温度的过程中分解或蒸发的有机物质、或在烧结步骤之后可通过酸浸从该烧结结构中除去的金属或金属氧化物或金属氢化物,另一方面(DE 19855998 A1)使用的是气态成孔剂,通过其得到粘附结合的高度多孔附聚物(Agglomerate),其在烧结过程中基本维持其孔隙率。

[0011] 在这些工艺中,所用的成孔剂是在较晚的工艺阶段使用的,其中已经存在具有封闭孔的烧结附聚物,使得没有有效防止封闭孔的形成。

[0012] 而且,在使用有机成孔剂时,碳对该电容器阳极体的污染是不利的。而且在使用金属或金属化合物时,除了可能的污染之外,需要显著的耗费以将其从该烧结结构中除去。

[0013] 本发明的目的是提供能够以高骨架密度制备阳极体的电容器附聚物粉末。

[0014] 本发明的目的还在于提供具有高骨架密度和因此高体积效率(电容/体积, CV/cm³)的用于固体电解质电容器的阳极。

[0015] 此外,本发明的目的是提供在进一步加工成该电容器之后具有更好的线抗张强度(Drahtzugfestigkeit)、泄漏电流、ESR和/或冲击电流性能的阳极体。

[0016] 本发明提供了阀金属和/或阀金属低氧化物阳极体,优选铌、钽和铌低氧化物阳极体,更优选式为NbO_x的铌低氧化物阳极体,其中 $0.7 < x < 1.3$,更优选其中 $0.8 < x < 1.1$,具有大于理论密度的88%,优选大于理论密度的90%,特别优选大于92%的骨架密度。依照本发明,也可以达到至多该(致密)阳极材料的理论密度的94%和更高的骨架密度。在本发明的阳极体中,封闭孔的累积体积小于该(紧凑)阳极材料体积的12%,优选小于10%,特别优选小于8%。

[0017] 在本发明的上下文中,阀金属理解为表示来自铌、钽和钛的组的金属。

[0018] 本发明的附聚物粉末优选由具有0.1-2μm的由电子显微照片测定的平均横截面尺寸、依照ASTM B 822("Mastersizer", Daxad 11润湿剂)D10为3-50μm、D50为20-200μm、D90为30-400μm的附聚物尺寸的烧结初级颗粒。该附聚物粉末颗粒可以具有任意适合的形状,例如球形、变形的球形、纤维、碎片、不规则形态等,优选球形附聚物粉末颗粒,所描述的所有形态都具有低的封闭孔体积。该附聚物粉末具有小于60sec/25g的好的流动性(依照Hall, ASTM B 213)。在铌低氧化物和铌金属粉末的情况中,堆积密度(依照Scott, ASTM B 329)可以有利地为0.7-1.3g/cm³,在钽金属粉末的情况中为1.0-2.5g/cm³。比表面积("BET", ASTM D 3663)可以有利地为0.5-20m²/g。本发明的附聚物粉末优选具有50-70体积%的通过亚汞测定的孔隙率(开孔),超过90%的孔体积是由直径为0.1-5μm的孔形成的。

[0019] 除了常规掺杂剂(例如氮、磷和/或钒)之外的其它杂质的含量应当尽可能低。特别优选的粉末具有小于20ppm的Fe、Cr、Ni、Cu、碱金属含量和分别小于50ppm的氟化物(Fluorid)和氯化物(Chlorid)的含量。该碳含量优选小于40ppm。有利的氮含量为10-6000ppm。本发明的铌低氧化物粉末的磷含量通常不是有害的。在铌和钽金属粉末中,使用不超过500ppm的磷以降低在该次生结构和阳极结构的产生过程中的烧结活性。任选地,在该阳极结构的烧结之前,用磷酸、磷酸氢铵或磷酸铵处理该粉末。其它的,但较不关键的杂质Al、B、Ca、Mn和Ti优选小于10ppm, Si低于20ppm。

[0020] 本发明的附聚物粉末的特征还在于与现有技术的粉末相比压实系数α的提高和滑动系数η的提高,这导致该粉末具有更好的可压制性。优选地,在本发明的铌低氧化物粉末的情况下,以m²/g表示的BET表面积和滑动系数的乘积为0.33-0.75,优选0.45-0.58,在本

发明的钽粉末的情况下为0.62-0.95,优选0.65-0.86,在本发明的铌粉末的情况下为0.38-0.8,优选0.42-0.6。本发明的附聚物粉末的压实系数对于铌低氧化物粉末优选大于0.07,对于铌和钽粉末大于0.08。

[0021] 本发明还提供了铌低氧化物附聚物粉末,在压制到 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的压制密度并在大于 1340°C ,优选大于 1400°C 的温度烧结20分钟之后,由其能制备具有大于88%,优选大于90%,特别优选大于92%的骨架密度的阳极体。

[0022] 此外,本发明提供了钽附聚物粉末,在压制到大于 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 的压制密度并在 $\geq 1250^\circ\text{C}$ 的温度烧结20分钟之后,由其能制备具有大于88%,优选大于90%,特别优选大于92%的骨架密度的阳极体。

[0023] 本发明还提供了铌附聚物粉末,在压制到 $3.14\text{g}/\text{cm}^3$ 的压制密度并在 $\geq 1165^\circ\text{C}$,优选 $\geq 1180^\circ\text{C}$ 的温度烧结20分钟之后,由其能制备具有大于88%的骨架密度的阳极体。

[0024] 本发明还提供了用于制备阀金属和/或阀金属低氧化物附聚物粉末的方法,其特征在于将该附聚物粉末的前体颗粒与细碎成孔剂混合,通过将该聚合物压实(Verdichten)并将该成孔剂蒸发或分解掉而得到该前体颗粒的富含孔的、粘附结合的附聚物,将该粘附结合的附聚物经过在足以形成烧结网桥(Sinterbrück)的温度和持续时间的热处理,并将该至少部分烧结的附聚物以本身已知的方式进一步加工成阀金属和/或阀金属低氧化物附聚物粉末。

[0025] 能够通过将该混合物在压力下压制(Kompaktierung)而使该混合物干法压实(Verdichtung),或者通过将该混合物例如在水中浆化、借助于超声使该浆液增稠、倾出上清液并干燥而使该混合物湿法压实。

[0026] 优选制备钽、铌和/或式为 NbO_x 的铌低氧化物附聚物,其中 $0.7 < x < 1.3$,优选 $0.8 < x < 1.1$ 。

[0027] 依照本发明使用的该前体颗粒优选是阀金属(特别是铌和/或钽)和/或其氧化物(特别是铌和/或钽的五氧化物)的初级颗粒或仅由少数(wenig)初级颗粒形成的次级颗粒,平均初级颗粒在最小尺寸的方向上的粒度小于 $1\mu\text{m}$,更优选小于 $0.5\mu\text{m}$,特别优选小于 $0.3\mu\text{m}$ 。该颗粒可以具有任意适合的形状。该前体颗粒优选具有超过 $80\text{m}^2/\text{g}$,特别优选超过 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0028] 特别优选地,所用的前体颗粒是在用氨由氟化铌和/或氟化钽水溶液的沉淀中得到的氢氧化物或水合五氧化物,其仍具有25-35重量%的足够的水含量和大于180(在Nb的情况下)或 $100\text{m}^2/\text{g}$ (在Ta的情况下)的比表面积。

[0029] 优选的成孔剂是铵盐,例如卤化物、碳酸盐或草酸盐。特别优选使用氯化铵和/或草酸铵。

[0030] 该成孔剂优选以 $0.5-20\mu\text{m}$,优选 $1.0-10\mu\text{m}$,特别优选 $1.5-5\mu\text{m}$ 的平均粒度并基于该前体颗粒的体积以10-90体积%,优选15-60体积%,更优选20-50体积%,特别优选30-45体积%的量使用。

[0031] 在湿法压实的情况中,优选用水将该前体颗粒浆化。同样可适用其它具有良好润湿性质的容易蒸发的有机液体,例如甲醇、醇类、酮类和/或酯类及其与水的混合物。

[0032] 借助将该前体颗粒浆化,该细碎成孔剂剧烈混合。然后,通过摇晃,优选通过超声,使该混合物压实。任选地除去上清液,以形成潮湿块。

[0033] 然后通过输送气流中缓慢加热到至多150℃的温度而对由前体颗粒和成孔剂颗粒的混合物构成的该潮湿块干燥,通过进一步缓慢加热到350-600℃从该块中完全除去该成孔剂。

[0034] 备选地,在剧烈干法混合之后,能够将包括该细碎成孔剂的该前体颗粒在30-100巴的压力压实,并然后能够合适地通过加热除去该成孔剂。

[0035] 在任选的压碎和筛分之后,将由粘附结合的前体颗粒构成的该干块加热到足以形成烧结网桥的温度,以形成具有高孔体积的烧结开孔前体附聚物粉末,其基本上没有封闭孔。

[0036] 进一步以如下所述本身已知的方式加工该烧结前体附聚物粉末,以得到该阀金属和/或阀金属低氧化物附聚物粉末。

[0037] 本发明进一步提供了用于制备阀金属和/或阀金属低氧化物附聚物粉末的方法,其特征在于将该附聚物粉末的前体颗粒在过氧化氢或含二氧化碳的水中浆化,通过干燥除去水以释放氧气或二氧化碳,以得到该前体颗粒的富含孔的、粘附结合的附聚物,将该粘附结合的附聚物经过在足以形成烧结网桥的温度和持续时间的热处理,并将该至少部分烧结的附聚物以本身已知的方式进一步加工成阀金属和/或阀金属低氧化物附聚物粉末。

[0038] 在该浆液的干燥过程中,从其中除去水,同时过氧化氢分解以释放氧气或超过该二氧化碳在剩余水中的溶解度极限。在该浆液中的该细碎前体颗粒作为释放气体的气泡核(Bläschenkeim)。只要仍存在足够的湿度,该气泡就不能从该浆液逸出或累积成为大气泡,以形成具有大的孔体积的开孔块。能够通过最初溶解的二氧化碳或过氧化氢的量来控制由该气泡形成的孔的尺寸和该块的孔体积。

[0039] 在使用二氧化碳作为成孔剂的情况中,浆液还可以如下制备:将该前体颗粒在二氧化碳气氛下分散在水中或通过二氧化碳气氛下任选地在压力下搅拌优选使用的氢氧化物或水合五氧化物(如在用氨从氟化铌和/或氟化钽水溶液中的沉淀中得到的),其仍具有25-35重量%的足够的水含量和超过100m²/g的比表面积。

[0040] 为了完全除去水,将所得到的干块加热到100-500℃的温度。

[0041] 任选地在压碎和筛分之后,将由粘附结合的前体颗粒构成的该干块加热到足以形成烧结网桥的温度,以形成烧结开孔前体附聚物粉末,其基本上没有封闭孔。

[0042] 当使用的前体粉末是铌和/或钽金属粉末时,由其得到的该烧结前体附聚物粉末通过与镁屑混合并在无氧气氛或高真空下加热进行脱氧然后研磨到所需的附聚物尺寸。

[0043] 任选地,以本身已知的方式,能够通过脱氧之前用含氮和/或含磷和/或含钒的化合物的溶液浸渍而实现用氮和/或磷和/或钒的掺杂。

[0044] 在使用的该前体粉末是五氧化物时,将其依照WO 00/67936以本身已知的方式还原,在五氧化二铌的情况中,优选首先通过在含氢气氛中加热而还原成氧化物,用气态镁还原成金属并任选地掺杂。

[0045] 为了制备具有上述定义的x的NbO_x粉末,从上述五氧化物前体附聚物粉末出发。任选地在氢还原成氧化物之后,将所述五氧化物前体附聚物粉末与化学计量的相应的细碎的铌金属粉末紧密混合并在含氢气氛中加热,使得在该氧化物和该金属之间存在氧的交换。所用的该细碎的铌金属粉末优选是依照本发明得到的铌金属前体附聚物粉末。

[0046] 根据另一优选方法,任选地在氢还原之后,该五氧化物前体附聚物粉末连同该铌

金属粉末再次与成孔剂混合、压实,除去该成孔剂,任选地筛分,并在氢气气氛中加热该粘附结合的粉末混合物附聚物,使得实现氧的平衡。

[0047] 本发明的铌低氧化物、铌金属和钽金属粉末适用于通过常规方法制备具有20 000–300 000 $\mu\text{FV/g}$ 的比电容和小于1 nA/ μFV ,优选小于0.2 nA/ μFV 的非常低的残余电流(Restström)的固体电解质电容器。

[0048] 其中,为了制备该阳极体,将该粉末围绕设置在压模中铌或钽线并在粘合剂和润滑剂的存在下压制直到在铌或铌低氧化物粉末情况中的2.3–3.5 g/cm^3 或在钽粉末情况中的4.5–7 g/cm^3 以得到生坯,其中得到具有非常有利的耐压强度的生坯。然后将包含该接触线的该压制体优选在铌或钽舟中在1000–1500 °C在 10^{-8} 巴的高真空下烧结10–25分钟的烧结时间。该烧结温度和烧结时间的选择优选使得能够随后由该电容器的电容计算的该电容器表面积具有对该粉末测定的比表面的65–45%。

[0049] 此外,本发明提供了包含铌金属和/或铌金属低氧化物烧结电容器阳极体的电容器。本发明的电容器能够用于不同的电气设备中。

[0050] 实施例:

[0051] A) 制备前体颗粒

[0052] V1: 将75 l/h的具有81 g/l的Nb浓度的 H_2NbF_7 水溶液和75 l/h的9% NH_3 水溶液连续添加到预先置入的100 l去离子水中,进行15小时,使得pH值为 7.6 ± 0.4 。将该溶液的温度保持在63 °C。将所得到的悬浮液经压力吸滤器过滤,用3%的 NH_3 水溶液洗涤,然后用去离子水洗涤。将所得到的湿氢氧化铌(V)在干燥箱中在100 °C干燥24小时。所得到的氢氧化铌(V)具有201 m^2/g 的比表面积和球形形态。

[0053] V2: 将40体积份的去离子水在搅拌下添加到100体积份的铌(V)乙醇盐溶液中。通过吸滤器将沉淀的氢氧化铌(V)(铌酸)过滤出来并用去离子水洗涤。然后,将该氢氧化铌(V)在100 °C干燥17小时。该粉末具有130 g/m^2 的比表面积和不规则的形态。

[0054] V3: 将前体颗粒V1在空气中在500 °C煅烧4小时,然后在喷射式磨机中研磨到 $\text{D}_{90} < 10 \mu\text{m}$ (没有超声处理的Mastersizer)。得到具有89 m^2/g 的比表面积的 Nb_2O_5 。

[0055] V4: 将75 l/h的具有155.7 g/l的Ta浓度的 H_2TaF_7 水溶液和75 l/h的9% NH_3 水溶液连续输送到预先置入的100 l去离子水中,进行30小时,使在该过程中该溶液的pH值保持 7.6 ± 0.4 ,温度保持在69 °C。在通过过滤除去、用3%的 NH_3 水溶液和去离子水洗涤、在100 °C干燥24小时之后,得到具有106 m^2/g 的比表面积和球形形态的氢氧化钽(V)。

[0056] V5: 将前体颗粒V4在空气中在500 °C煅烧2小时,并在喷射式磨机中研磨到 $\text{D}_{90} < 10 \mu\text{m}$ 。得到具有83 m^2/g 的比表面积的 Ta_2O_5 粉末。

[0057] B) 制备经烧结附聚物五氧化物粉末(P1–P14)

[0058] 为了制备烧结五氧化物粉末P1–P14,使用表1第1栏给出的前体。

[0059] 将所述前体与表1第3栏(基于五氧化物的重量%)给出的量的第2栏给出的在水悬浮液中的(第4栏中“湿”)或干的(第4栏中“干”)具有1.5 μm 的平均粒度的成孔剂混合。在湿法混合的情况下,通过超声使沉淀的固体混合物的悬浮液稠化,将上部清水倾出并在110 °C干燥15小时。在干法混合的情况下,用实验室液压机(压模直径5 cm,填充高度3 cm)在75巴将该干粉末混合物压实超过1分钟。

[0060] 表1:

[0061]

栏	1	2	3	4	5	6
五氧化物 编号	前体	成孔剂	含量 重量%	压实	热处理 ℃, h	烧结 ℃, h
P1	V1	$(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	30	湿	600, 3	1300, 5
P2	V1	-	-	湿	600, 3	1300, 5
P3	V2	$(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	30	湿	600, 3	1300, 5
P4	V2	-	-	湿	600, 3	1300, 5
P5	V2	$(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	40	湿	600, 3	1300, 5
P6	V2	-	-	湿	600, 3	1300, 5
P7	V3	NH_4Cl	30	干	600, 2	1150, 5
P8	V3	-	-	干	600, 2	1150, 5
P9	V4	$(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	20	湿	600, 3	1600, 5
P10	V4	-	-	湿	600, 3	1600, 5
P11	V4	NH_4Cl	20	干	600, 2	1450, 5
P12	V4	-	-	干	600, 2	1450, 5
P13	V5	NH_4Cl	20	干	600, 2	1600, 5
P14	V5	-	-	干	600, 2	1600, 5

[0062] 然后,为了分解该成孔剂,将该干燥的(粘附结合的附聚物)或经压缩(压坯)的粉末混合物加热到表1第5栏给出的温度达同样在此处给出的时间。然后在空气中在第6栏给出的温度和持续时间烧结。

[0063] 将该烧结附聚物用颚式破碎机粉碎、用球磨机研磨并筛分到<300 μm。

[0064] C) 制备金属粉末(M1-M14)

[0065] 在五氧化二铌的情况中在通过氢气在1300℃还原为二氧化铌之后,通过用镁蒸气在900℃在氩气作为输送气体下还原6小时、冷却、钝化、筛分小于300μm、通过8%硫酸除去氧化镁并用去离子水洗涤到中性,将五氧化物粉末P1-P14转化为金属粉末M1-M14。表2报道了BET表面积、依照Mastersizer(没有超声处理)的D50值、和铁、铬和镍;氟和氯;和钠和钾的杂质含量的汇总。

[0066] 表2:

粉末	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14
BET, m ² /g	6.5	6.7	5.7	5.6	5.5	5.4	8.1	7.8	4.8	4.4	6.2	5.9	5.3	5.4
Fe+Cr+Ni, ppm	8	9	5	8	10	11	8	6	9	7	10	5	4	7
F+Cl, ppm	<5	6	<5	6	5	<5	9	<5	<5	<5	9	<5	8	<5
Na+K, ppm	<3	<3	<3	4	<3	<3	<3	<3	<3	3	<3	<3	<3	<3
D50, μm	41	39	162	159	169	172	123	110	37	32	68	73	143	154

[0067] D) 制备铌低氧化物粉末(S1-S10)

[0068] 为了制备铌低氧化物粉末,在每一情况下将表3第1栏中给出的五氧化二铌与三倍化学计量的表3第2栏中给出的铌金属和第3栏中给出的成孔剂(基于金属和五氧化物为20重量%)干混,在75巴压实,并在600℃热处理3小时以除去该成孔剂。

[0069] 然后将该干块在氢气气氛中加热到表3中给出的反应温度达4小时、冷却、钝化并筛分到<300 μm。表6报道了BET表面积、依照Mastersizer(没有超声处理)的D50值、和铁、铬和镍;氟和氯;和钠和钾的杂质含量的汇总。另外报道了如下文进一步定义的压实系数 α 和滑动系数 η ,以及滑动系数 η 和BET表面积的乘积。

[0070] 表3:

栏	1	2	3	4
低氧化物	五氧化物	金属	成孔剂	反应温度℃
S1	P3	M3	NH ₄ Cl	1050
S2	P3	M3	NH ₄ Cl	1250
S3	P3	M3	NH ₄ Cl	1400
S4	P3	M3	NH ₄ Cl	1500
S5	P3	M3	—	1400
S6	P4	M4	NH ₄ Cl	1400
S7	P4	M4	—	1400
S8	P3	M2	NH ₄ Cl	1400
S9	P1	M1	NH ₄ Cl	1400
S10	P2	M2	—	1400

[0071] E) 制备脱氧的金属附聚物粉末(D1-D14)

[0072] 为了脱氧,将粉末M1-M8和M10-M14各自与8重量%(铌金属粉末)或5重量%(钽金属粉末)的镁屑和足以用100ppm磷掺杂的量的NH₄H₂PO₄溶液混合,并在氩气下加热到850℃达2小时、冷却并钝化、筛分到<300 μm。将两个粉末M9样品在850和750℃温度脱氧并在后文称作M9a和M9b。表4和5报道了BET表面积、依照Mastersizer(没有超声处理)的D50值、以及铁、铬和镍;氟和氯;和钠和钾的杂质含量汇总。另外报道了如下文进一步定义的压实系数 α 和滑动系数 η ,以及滑动系数 η 和BET表面积的乘积。

[0073] F) 制备阳极体

[0074] 由该经脱氧的金属粉末D1-D14和铌低氧化物粉末S1-S8围绕放置在压模中的粗细为0.3mm的钽线并压制到表4、5和6中给出的以g/cm³计的压制密度的直径3.6mm、长度3.6mm的阳极体,然后将其在高真空下在表中给出的以℃计的温度烧结20分钟。

[0075] 表4:

[0076]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
脱氧的镍金属粉末	D1	D2	D3		D4		D5	D6	D7	D8
前体粉末	M1	M2	M3		M4		M5	M6	M7	M8
Fe+Cr+Ni, ppm	7	7	4		9		9	12	7	7
F+Cl, ppm	<5	<5	5		<5		<5	<5	9	<5
Na+K, ppm	<3	<3	<3		3		<3	<3	<3	<3
D50, μm	47	43	179		163		172	181	109	122
D90, μm	71	75	280		299		281	301	245	251
压实系数 α	0.09	0.05	0.09		0.06		0.11	0.04	0.11	0.05
滑动系数 η	0.33	0.19	0.39		0.28		0.41	0.25	0.11	0.08
BET, m^2/g	1.65	1.71	1.15		1.09		1.11	1.08	4.8	4.40
$\eta \times \text{BET}$	0.54	0.32	0.45		0.31		0.46	0.27	0.53	0.35
阳极:										
压制密度, g/cm^3	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
烧结温度, $^{\circ}\text{C}$	1165	1165	1165	1200	1165	1200	1165	1165	1165	1165
骨架密度, %	91	87	92	91	87	86	93	87	93	87

[0077] 表5:

[0078]

实施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
脱氧的 Ta 金属粉末	D9a	D9b	D10		D11		D12		D13	D14
前体 Ta 粉末	M9a	M9b	M10		M11		M12		M13	M14
Fe+Cr+Ni, ppm	9	9	6		9		7		5	8
F+Cl, ppm	<5	<5	<5		8		<5		7	<5
Na+K, ppm	<3	<3	<3		<3		<3		<3	<3
D50, μm	36	35	33		73		67		162	159
D90, μm	63	58	55		152		159		258	241
压实系数 α	0.10	0.09	0.06		0.09		0.06		0.09	0.05
滑动系数 η	0.31	0.17	0.24		0.26		0.19		0.29	0.2
BET, m^2/g	2.52	4.11	2.47		3.1		3.07		2.91	2.84
$\eta \times \text{BET}$	0.78	0.70	0.59		0.81		0.58		0.84	0.57
阳极:										
压制密度, g/cm^3	5.0	5.0	5.0	5.75	5.0	5.75	5.0	5.0	5.75	5.75
烧结温度, $^{\circ}\text{C}$	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
骨架密度, %	92	91	85	82	93	92	84	82	92	85

[0079] 表6:

[0080]

实施例	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
低氧化物粉末	S1	S2	S3	S3	S4	S5	S5	S6	S6	S7	S7	S8	S9	S10
Fe+Cr+Ni, ppm	6	7	7		6	<5		<5		<5		7	6	<5
F+Cl, ppm	6	<5	7		6	<5		<5		<5		7	6	<5
Na+K, ppm	<3	3	<3		<3	<3		3		<3		<3	<3	<3
D50, μm	151	168	181		195	171		189		178		161	99	51
D90, μm	261	273	269		298	281		279		271		210	94	82
压实系数 α	0.12	0.12	0.13		0.12	0.11		0.09		0.06		0.09	0.09	0.05
滑动系数 η	0.2	0.27	0.29		0.4	0.25		0.23		0.16		0.25	0.28	0.15
BET, m^2/g	2.5	2	1.8		1.3					1.84				1.75
$\eta \times \text{BET}$	0.50	0.54	0.52		0.52					0.29				0.26
阳极:														
压制密度, g/cm^3	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
烧结温度, $^{\circ}\text{C}$	1340	1340	1340	1460	1340	1340	1460	1340	1460	1340	1460	1340	1340	1340
骨架密度, %	96	94	94	93	94	93	91	90	89	87	86	92	94	85

[0081] 该压实系数 α (致密度 α)和滑动系数 η 是在来自KZK Powder Tech Corp., Chantilly, Virginia, USA的粉末测试中心型号PTC-03DT中测定的。

[0082] 该压实系数是通过以下测定的:将粉末(没有粘合剂或润滑剂)引入直径 $D=12.7\text{ mm}$ 的模具中,用冲头压制到 $H=12.694\text{ mm}$ 的高度,在该压制中测定在该冲头上的压力 p_c 。图1中给出了显示铌低氧化物样品的密度和压制压力的关系的典型图表。

[0083] 该压实系数 α 是通过以下方程测定的:

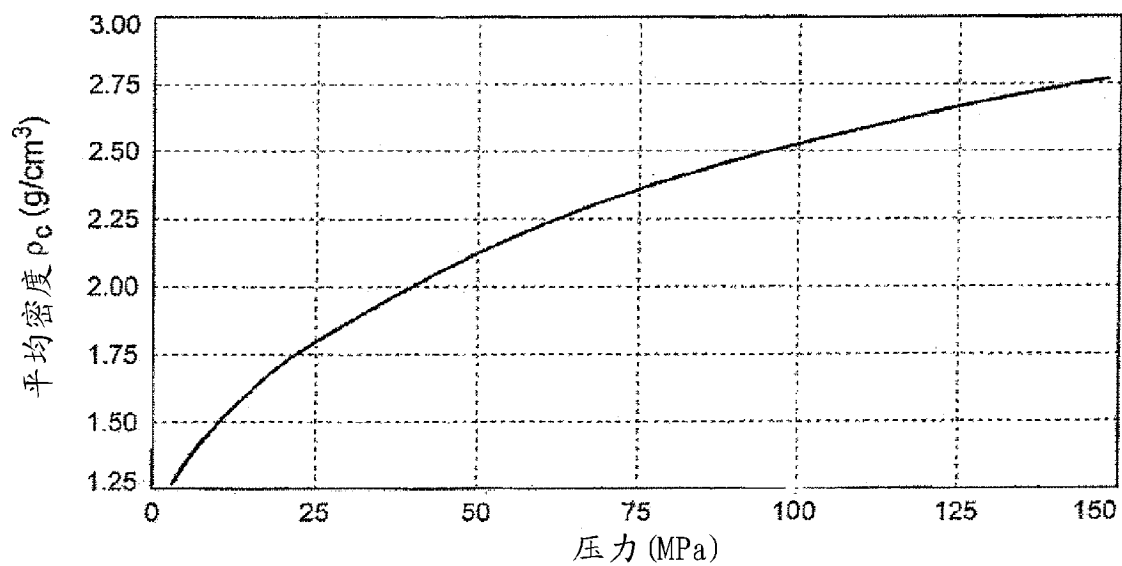
$$[\log|\log \rho_{ra}|] = \alpha \log((p_r + p_0)/p_0) + |\log|\log \rho_{rp}||,$$

[0085] 其中 ρ_{rp} 是该粉末的振实密度, ρ_{ra} 是在压力 p_r 下压缩之后该压制体的平均密度, p_0 是在该粉末上的重力压力(粉末的重量除以模具的横截面积)。

[0086] 为了测定该滑动系数,另外测定在钽的情况下达到 $4.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 、在铌的情况下达到 $3.14\text{ g}/\text{cm}^3$ 、和在铌低氧化物的情况下达到 $2.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 的压制密度时模具底部的压力 p_d 。该滑动系数 η 是由以下方程测定的:

$$p_d/p_c = \eta^{SH/4F},$$

[0088] 其中 S 是横截面周长 πD , F 是横截面积 $\pi D^2/4$ 。



试验压制压力 (T411)

图 1