

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-953**
(22) Přihlášeno: **16.09.1999**
(30) Právo přednosti: **16.09.1998 US 60/100629**
(40) Zveřejněno: **13.02.2002**
(Věstník č. 2/2002)
(47) Uděleno: **28.03.2012**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **09.05.2012**
(Věstník č. 19/2012)
(86) PCT číslo: **PCT/US1999/021413**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2000/015556**

(11) Číslo dokumentu:

303 153

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C01G 1/02 (2006.01)
C01G 35/00 (2006.01)
C04B 35/495 (2006.01)
H01G 9/052 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

US 5412533; US 4201798; US 5825611.

(73) Majitel patentu:

CABOT CORPORATION, Boston, MA, US

(72) Původce:

Fife James A., Myrtle Beach, SC, US

(74) Zástupce:

Dr. Karel Čermák, Národní třída 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku, práškovitý oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku, kondenzátor a způsob výroby anody kondenzátoru

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu výroby práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku majícího vzorec M_xO_y , kde x je 1 a y je od 0,7 do méně než 2 a M je ventilovým kovem, zvoleným z kovu ze skupiny 4, 5 nebo 6 periodické tabulky, dále z hliníku, bismutu, antimonu a jejich kombinací, přičemž práškovitý oxid kovu se tepelně zpracuje v přítomnosti getrového materiálu a v atmosféře, která umožňuje přenos atomů kyslíku z práškovitého oxidu kovu do getrového materiálu, pro vytvoření práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku majícího velikost specifického povrchu od 0,5 do 10 m²/g. Rovněž je uveden způsob výroby anody kondenzátoru z práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku majícího vzorec M_xO_y , kde x je 1 a y je od 0,7 do méně než 2 a M je ventilovým kovem, zvoleným z kovu ze skupiny 4, 5 nebo 6 periodické tabulky, dále z hliníku, bismutu, antimonu a jejich kombinací, který zahrnuje vytvoření pelet oxidu kovu a tepelné zpracování pelet v přítomnosti getrového materiálu v atmosféře, která umožňuje přenos atomů kyslíku z oxidu kovu do getrového materiálu pro vytvoření elektrody zahrnující oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku, a potom anodizaci uvedené elektrody pro vytvoření anody kondenzátoru, přičemž oxidem kovu se sníženým obsahem kyslíku je uvedený oxid kovu, zvolený ze skupiny 4, 5 nebo 6 periodické tabulky, dále z hliníku, bismutu, antimonu a jejich kombinací.

CZ 303153 B6

Způsob výroby práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku, práškovitý oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku, kondenzátor a způsob výroby anody kondenzátoru

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku, kondenzátoru a způsobu výroby anody kondenzátoru.

10

Dosavadní stav techniky

Doposud se anody kondenzátorů vyráběly výhradně z práškovitých kovů, jako z práškovitého niobu nebo z práškovitého tantalu, a nikoli z oxidů kovů.

15

Podstata vynálezu

20 Úkolem předloženého vynálezu proto je vytvořit způsob výroby anod kondenzátorů z oxidů kovů se sníženým obsahem kyslíku, poskytnout práškovitý oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku, jakož i kondenzátor a způsob výroby anody kondenzátoru.

25 Uvedený úkol splňuje způsob výroby práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku majícího vzorec M_xO_y , kde x je 1 a y je od 0,7 do méně než 2 a M je ventilovým kovem, zvoleným z kovu ze skupiny 4, 5 nebo 6 periodické tabulky, dále z hliníku, bismutu, antimonu a jejich kombinací, podle vynálezu, jehož podstatou je, že práškovitý oxid kovu se tepelně zpracuje v přítomnosti getrového materiálu a v atmosféře, která umožňuje přenos atomů kyslíku z práškovitého oxidu kovu do getrového materiálu, pro vytvoření práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku majícího velikost specifického povrchu od 0,5 do 10 m²/g.

30

Vynález se tedy týká způsobu, jak alespoň částečně redukovat oxid kovu vybraný z oxidu ventilového kovu, který zahrnuje kroky tepelného zpracování oxidu kovu v přítomnosti getrového materiálu jako tantalu a/nebo niobového getrového materiálu nebo jiného getrového materiálu, který má schopnost redukovat oxid kovu v atmosféře, která umožňuje přenos atomů kyslíku z oxidu kovu do getrového materiálu, při dostatečné teplotě a po dobu dostatečnou k snížení obsahu kyslíku v oxidu ventilového kovu.

35

Podle výhodného provedení vynálezu je práškovitým oxidem kovu oxid tantalu.

40

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu je práškovitým oxidem kovu oxid tantalu a oxidem kovu se sníženým obsahem kyslíku je suboxid tantalu.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu má oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku objemovou hustotu nižší než 2,0 g/cm³.

45

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu se getrový materiál v důsledku přenosu atomů kyslíku z práškovitého oxidu kovu do getrového materiálu rovněž stane oxidem kovu se sníženým obsahem kyslíku.

50

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu má oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku mikroporézní strukturu.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu má oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku 50% objem pórů.

55

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu je atmosférou vodíková atmosféra o tlaku 0,00133 MPa (10 torr) až 0,266 MPa (2000 torr).

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu zahrnuje getrový materiál částice hydridu tantalu.

Getrový materiál obsahuje s výhodou tantal vhodný pro kondenzátory.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu je getrovým materiálem hydrid tantalu s velikostí částic 14/40 mesh.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu je atmosférou vodíková atmosféra.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu probíhá tepelné zpracování při teplotě od 1000 do 1300 °C a po dobu od 10 do 90 minut.

Getrovým materiálem je s výhodou tantal.

Uvedený úkol dále splňuje práškovitý oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku mající vzorec Ta_xO_y , kde x je 1 a y je od 0,7 do méně než 2 a mající velikost specifického povrchu od 0,5 do 10 m²/g.

Práškovitý oxid kovu má s výhodou porézní strukturu.

Práškovitý oxid kovu má s výhodou porézní strukturu s velikostí pórů od 0,1 do 10 mikrometrů.

Práškovitý oxid kovu je s výhodou vytvořen jako anoda elektrolytického kondenzátoru. Anoda má s výhodou propustnost stejnosměrného proudu od 0,5 do 5 nA/CV.

Práškovitý oxid kovu zahrnuje s výhodou formu nodulární, vločkovou, angulární nebo jejich kombinace.

Vynález se tedy rovněž týká oxidů ventilových kovů se sníženým obsahem kyslíku, jejichž vlastnosti jsou zvláště výhodné, pokud tvoří anodu elektrolytického kondenzátoru. Například, kondenzátor vyrobený z oxidu ventilového kovu se sníženým obsahem kyslíku, jenž je předmětem vynálezu, může mít kapacitanci od asi 1000 CV/g nebo méně do asi 200 000 CV/g nebo více. Kromě toho anody elektrolytických kondenzátorů vyráběné z oxidů ventilových kovů se sníženým obsahem kyslíku podle předloženého vynálezu mohou mít nízkou propustnost stejnosměrného proudu. Například takový kondenzátor může mít propustnost stejnosměrného proudu od asi 5,0 do asi 0,5 nA/CV.

Uvedený úkol dále splňuje kondenzátor, který zahrnuje oxid kovu podle vynálezu.

Uvedený úkol dále splňuje konečně způsob výroby anody kondenzátoru z práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku majícího vzorec M_xO_y , kde x je 1 a y je od 0,7 do méně než 2 a M je ventilovým kovem, zvoleným z kovu ze skupiny 4, 5 nebo 6 periodické tabulky, dále z hliníku, bismutu, antimonu a jejich kombinací, který podle vynálezu zahrnuje vytvoření pelet oxidu kovu a tepelné zpracování pelet v přítomnosti getrového materiálu v atmosféře, která umožňuje přenos atomů kyslíku z oxidu kovu do getrového materiálu pro vytvoření elektrody zahrnující oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku, a potom anodizaci uvedené elektrody pro vytvoření anody kondenzátoru, přičemž oxidem kovu se sníženým obsahem kyslíku je uvedený oxid kovu, zvolený ze skupiny 4, 5 nebo 6 periodické tabulky, dále z hliníku, bismutu, antimonu a jejich kombinací.

Oxidem kovu je s výhodou oxid hliníku.

Oxidem kovu je s výhodou oxid tantalu.

Vynález se tedy týká způsobů, při kterých se zvyšuje kapacitance a snižuje propustnost stejnosměrného proudu v kondenzátorech vyrobených z oxidů ventilových kovů, které zahrnují částečnou redukci oxidu ventilového kovu jeho tepelným zpracováním v přítomnosti getrového materiálu, jako tantalový a/nebo niobový getrový materiál, v atmosféře, ve které dochází k přenosu atomů kyslíku z oxidu kovu do getrového materiálu, při dostatečné teplotě a po dobu dostatečnou k vytvoření oxidu ventilového kovu se sníženým obsahem kyslíku, který, pokud vytváří anodu kondenzátoru, snižuje propustnost stejnosměrného proudu a/nebo zvyšuje kapacitanci.

Je zřejmé, že oba popisy, jak předchozí obecný popis, tak i následující podrobný popis jsou pouze objasňující a poskytují vysvětlení předmětného vynálezu, jak je definován v patentových nárocích.

Vynález se tedy týká způsobů alespoň částečně redukce oxidu ventilového kovu. Obecně způsob zahrnuje kroky tepelného zpracování oxidu ventilového kovu v přítomnosti getrového materiálu, kterým výhodně je tantalový a/nebo niobový getrový materiál nebo jiný getrový materiál závisící na redukováném oxidu kovu, v atmosféře, ve které dochází k přenosu atomů kyslíku z oxidu kovu do getrového materiálu při dostatečné teplotě a po dobu dostatečnou k vytvoření oxidu ventilového kovu se sníženým obsahem kyslíku.

Pro účely předloženého vynálezu mohou být příklady výchozích oxidů ventilových kovů, ale není to pro tento vynález limitující, zvoleny z alespoň jednoho oxidu kovu ze skupiny 4, 5 a 6 (IUPAC) periodické tabulky, a dále z hliníku, bismutu, antimonu a jejich slitin a jejich kombinací. Výhodným oxidem ventilového kovu je oxid tantalu, hliníku, zirkonia, niobu a/nebo jejich slitin a výhodnějším je oxid niobu, oxid tantalu nebo jejich slitin. Obecně slitiny oxidů ventilového kovu budou mít jako dominantní kov přítomný v oxidu slitiny ventilový kov. Charakteristické příklady výchozích oxidů ventilového kovu, zahrnují, ale nejsou pro předložený vynález limitující, oxid niobičitý Nb_2O_5 , oxid tantalitý Ta_2O_5 a oxid hlinitý Al_2O_3 .

Oxidem kovu může také být oxid kovu, který je polovodič jako nižší oxid a který přejde na vyšší oxid s vysokými izolačními vlastnostmi a má užitečné dielektrické vlastnosti.

Oxid ventilového kovu použitý v předkládaném vynálezu může být v jakémkoliv tvaru nebo velikosti. Výhodný je oxid ventilového kovu ve formě prášku nebo množství částic. Příklady typu prášku, které mohou být použity, obsahují, ale nejsou limitující pro předložený vynález, vločkovitý, angulární, nodulární a směsi nebo jejich kombinace. Výhodný je oxid ventilového kovu ve formě prášku, který vede efektivněji k výrobě oxidů kovů se sníženým obsahem kyslíku. Příklady těchto výhodných prášků oxidu kovu jsou prášky, (jejichž velikost se udává počtem ok na sítu na palec), mající velikost od asi 60/100 do asi 100/235 mesh a od asi 60/100 do asi 200/325 mesh. Jiné rozmezí velikosti je od -40 do asi -325 mesh.

Pro účely předkládaného vynálezu je vhodný jako getrový materiál jakýkoliv materiál umožňující snížení obsahu kyslíku ve výchozím oxidu ventilového kovu. Výhodnými výchozími oxidy kovů jako tantal, nebo niob apod. getrový materiál je tantal nebo niob. Výhodnějším je getrový materiál na bázi kovu shodný s výchozím oxidem kovu. Tantalový getrový materiál je jakýkoliv materiál obsahující kovový tantal, který může odstranit nebo alespoň částečně snížit obsah kyslíku v oxidu ventilového kovu. Tudíž, tantalový getrový materiál může být slitina nebo materiál obsahující směs kovového tantalu s dalšími přísadami. Výhodným tantalovým getrovým materiálem je převážně, ne-li výhradně kovový tantal. Čistota kovového tantalu není důležitá, ale je upřednostňována vysoká čistota kovového tantalu obsaženého v getrovém materiálu, aby se zamezilo zavádění dalších nečistot během procesu tepelného zpracování. Proto kovový tantal v tantalovém getrovém materiálu má čistotu výhodně alespoň asi 98 % a výhodněji asi 99 %. Kromě toho je výhodné, když nejsou přítomny nečistoty jako například kyslík nebo jsou přítomny v množství pod asi 100 ppm (0,01 %). Tudíž kovový tantal jako getrový materiál může mít velký specifický

povrch a/nebo vysokou porozitu. Výhodné je když tantal nebo jiný getrový materiál je kvalitní materiál tvořící kondenzátor jako například tantal mající schopnost kapacitance asi 30 000 CV/g nebo vyšší a výhodnější asi 50 000 CV/g nebo vyšší a nejvýhodnější asi 75 000 CV/g až asi 100 000 CV/g nebo vyšší. Getrový materiál může být po použití odstraněn nebo může zůstat.

5 Výhodné je, když getrový materiál zůstane k snížení obsahu kyslíku v oxidech kovu, potom je výhodné když getrový materiál je na bázi shodného kovu jako je výchozí oxid kovu a má podobný tvar a velikost vzhledem k výchozímu materiálu. Dále je výhodné, pokud je použit getrový materiál, který má vysokou čistotu, velký specifický povrch a/nebo vysokou porozitu, protože se bude chovat stejně nebo podobně jako oxid kovu niobu, u kterého má být snížen obsah kyslíku,

10 a tedy tímto způsobem se bude dosahovat 100 % výnosu oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku. Getrový materiál tedy může pracovat jako getrový materiál, ale také zůstat a stát se částí oxidu niobu se sníženým obsahem kyslíku.

Předkládaný vynález může zvětšit množství tantalu nebo jiného ventilového kovu ve výrobcích, jako je kondenzátor, protože anoda obsahující oxid tantalu se sníženým obsahem kyslíku (nebo oxid jiného kovu) obsahující méně tantalu než tatáž anoda obsahující pouze kovový tantal. Přesto získané vlastnosti jako kapacitance a propustnost DC jsou podobné. Tyto výhody mohou vést k ušetření nákladů a k jiným výhodám při výrobě kondenzátorů.

15

Tantalový getrový materiál může být v jakémkoliv tvaru nebo velikosti. Například tantalový getrový materiál může být ve tvaru plechu, který obsahuje oxid kovu určený k redukci nebo může být ve formě částic nebo prášku. Výhodné jsou tantalové getrové materiály ve formě prášku, který má největší specifický povrch pro redukci oxidu kovu. Tantalový getrový materiál tudíž může být vločkovitý, angulární, hrudkovitý a nebo může být ve formě směsi nebo variant těchto materiálů.

20

25 Výhodné je když getrovým materiálem je hydrid tantalu. Výhodnou formou getrového materiálu je když je ve formě hrubých pilin jako jsou piliny o velikosti 14/40 mesh, které mohou být snadno separovány z práškového produktu proséváním.

Getrovým materiálem může být i niob apod. a může mít ty samé upřednostňované parametry a/nebo vlastnosti popsané výše pro tantalový getrový materiál. Jiné getrové materiály mohou být použity samotné nebo v kombinaci s tantalovými nebo niobovými getrovými materiály, například hořčík, sodík, draslík apod. Tyto druhy getrových materiálů mohou obsahovat jiné getrové materiály a/nebo jiné složky. Pro cíle tohoto vynálezu, během kroku tepelného zpracování je getrový materiál stálý a při použitých teplotách tepelného zpracování není těkavý pro výchozí oxid ventilového kovu, který má být redukován. Tudíž, část getrového materiálu mohou tvořit i jiné materiály.

30

35

Během tepelného zpracování oxidu niobu za přítomnosti dostatečného množství getrového materiálu (např. kyslíkový getrový materiál) dochází k alespoň částečné redukci oxidu ventilového kovu. Množství getrového materiálu je závislé na požadovaném stupni redukce oxidu kovu. Například, jestliže bude požadovaná mírná redukce oxidu kovu, bude getrový materiál přítomen ve stechiometrickém množství. Podobně, jestliže oxid kovu je třeba redukovat důkladně s ohledem na přítomnost kyslíku, pak je getrový materiál přítomen v množství rovnajícím se 2 až 5 násobku stechiometrického množství. Tak například množství getrového materiálu (např. založeného na tantalovém getrovém materiálu se 100 % tantalu a Ta_2O_5 jako oxidu kovu) může být poměr getrového materiálu ku množství oxidu kovu od asi 2 ku 1 do asi 10 ku 1.

40

45

Kromě toho, množství getrového materiálu může být závislé na typu oxidu kovu, který je redukován. Například, když redukován je oxid niobu (např. Ni_2O_3), je množství getrového materiálu výhodně 5 ku 1. Když výchozím oxidem ventilového kovu je Ta_2O_5 , množství getrového materiálu je výhodně 3 ku 1.

50

Tepelné zpracování výchozího oxidu kovu může být prováděno v jakémkoliv zařízení pro tepelné zpracování nebo peci, které se používají k tepelnému zpracování kovů, jako například niobu a tantalu. Tepelné zpracování oxidu kovu v přítomnosti getrového materiálu se provádí při dosta-

55

tečné teplotě a po dobu dostatečnou k vytvoření oxidu ventilového kovu se sníženým obsahem kyslíku. Teplota a doba tepelného zpracování mohou být závislé na různých faktorech, například na požadovaném stupni redukce oxidu ventilového kovu, na množství getrového materiálu a typu getrového materiálu, stejně tak jako na typu výchozího oxidu kovu. Tepelné zpracování může být
 5 při jakékoliv teplotě, která umožňuje redukci výchozího oxidu ventilového kovu a která je pod teplotou tání oxidu ventilového kovu, který je redukován. Obvykle se tepelné zpracování výchozího oxidu kovu bude provádět při teplotě od asi 800 nebo méně do asi 1900 °C, výhodnější je od asi 1000 do asi 1400 °C a nejvýhodnější je od asi 1100 do asi 1250 °C. Podrobněji vyjádřeno, když oxid ventilového kovu je oxid obsahující tantal, teploty tepelného zpracování se budou po-
 10 hybovat od asi 1000 do asi 1300 °C, výhodněji od asi 1100 do asi 1250 °C po dobu od asi 5 do asi 100 minut a výhodněji od asi 30 až do asi 60 minut. Běžné testy dovolí odborníkovi v oboru snadno řídit doby a teploty tepelného zpracování tak, aby se dosáhlo správné nebo požadované redukce oxidu kovu.

15 Tepelné zpracování se provádí v atmosféře, ve které dochází k přenosu atomů kyslíku kovu do getrového materiálu. Výhodně se provádí tepelné zpracování v atmosféře v přítomnosti vodíku. Společně s vodíkem mohou být přítomny i jiné plyny, například inertní plyny, pokud nereagují s vodíkem. Výhodně má vodíková atmosféra během tepelného zpracování tlak od asi 10 torr (0,00133 MPa) do asi 2000 torr (0,266 MPa) výhodnější je, když tlak je od asi 100 torr
 20 (0,0133 MPa) do asi 1000 torr (0,133 MPa) a nejvýhodnější je, když je tlak od asi 100 torr (0,0133 MPa) do asi 930 torr (0,124 MPa). Mohou být použity směsi H_2 a inertního plynu, například argonu. Také může být použita směs H_2 v N_2 pro efektivní kontrolu hladiny dusíku v oxidu ventilového kovu.

25 Během tepelného zpracování může být použita konstantní teplota v průběhu celého procesu nebo mohou být použity obměny teplot v jednotlivých stupních. Například, vodík může být nejprve připouštěn při 1000 °C a následně roste teplota do 1250 °C po dobu 30 minut, následně se sníží na 1000 °C a drží se do odstranění plynného H_2 . Po odstranění H_2 nebo jiné atmosféry, může teplota pece klesnout. Aby se vyhovělo požadavkům průmyslu mohou se použít obměny těchto stup-
 30 ňů.

Oxidy kovů se sníženým obsahem kyslíku mohou také obsahovat dusík, například od asi 100 ppm (0,01 %) do asi 30 000 ppm (3 %) N_2 .

35 Oxid ventilového kovu se sníženým obsahem kyslíku je jakýkoliv oxid kovu který má nižší obsah kyslíku v kovovém oxidu ve srovnání s výchozím oxidem ventilového kovu. Typické oxidy ventilových kovů se sníženým obsahem kyslíku zahrnují NbO , $NbO_{0,7}$, $NbO_{1,1}$, NbO_2 , TaO , AlO , Ta_6O , Ta_2O_2 a jakékoliv jejich kombinace za nebo bez přítomnosti jiných oxidů. Obvykle, redukováný oxid kovu, který je předmětem vynálezu má poměr atomů kovu ku kyslíku asi 1 ku
 40 méně než 2,5, výhodněji 1 ku 2 a výhodnější je 1 ku 1,1, 1 ku 1 nebo 1 ku 0,7. Jinak vyjádřeno, redukováný oxid kovu má výhodně vzorec M_xO_y , kde M je ventilový kov, x je 2 nebo méně a y je méně než 2,5x. Výhodnější je, když x je 1 a y je méně než 2, například 1,1, 1,0, 0,7, apod. Výhodně, když v oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku je ventilovým kovem tantal, reduko-
 45 vaný oxid kovu má poměr atomů kovu ku kyslíku asi 1 ku méně než 2, například 1 ku 1 nebo 1 ku 0,167 nebo má poměr 2 ku 2,2.

Výchozí oxidy ventilových kovů mohou být připraveny kalcinováním při teplotě 1000 °C do odstranění těkavých složek. Oxidy mohou být tříděny proséváním. Může být použito předtepelné
 50 zpracování oxidů k vytvoření částic oxidu s kontrolovanou porozitou.

Je také výhodné, když redukováné oxidy kovů, které jsou předmětem vynálezu mají mikro-
 55 porézní povrch a houbovitou strukturu, kde primární částice mají výhodně velikost 1 mikrometr nebo menší. Redukované oxidy ventilových kovů podle předloženého vynálezu výhodně mají velký měrný povrch a porézní strukturu s přibližně 50% porozitou. Dále tyto redukováné oxidy kovu mohou být charakterizované také měrným povrchem, který je výhodně od asi 0,5 do asi

10,0 m²/g, výhodněji od asi 0,5 do 2,0 m²/g a nejvýhodněji od asi 1,0 do asi 1,5 m²/g. Výhodná hustota prášku oxidu kovů je nižší než asi 2,0 g/cm³, výhodněji nižší než 1,5 g/cm³ a nejvýhodněji od asi 0,5 do asi 1,5 g/cm³.

5 Různé oxidy ventilových kovů se sníženým obsahem kyslíku podle předloženého vynálezu mohou být dále charakterizovány elektrochemickými vlastnostmi, které vyplývají z vytvoření anody kondenzátoru použitím oxidů kovů se sníženým obsahem kyslíku podle předloženého vynálezu. Obvykle mohou být oxidy kovů se sníženým obsahem kyslíku podle předloženého vynálezu testovány na elektrotechnické vlastnosti slisováním prášku oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku do anody a sintrováním slisovaného prášku při patřičných teplotách a dále anodizací anody za vzniku anody elektrolytického kondenzátoru, u níž potom mohou být následně testovány elektrochemické vlastnosti.

15 Proto se další řešení předloženého vynálezu týká anod pro kondenzátory vytvořené z oxidů ventilových kovů se sníženým obsahem kyslíku podle předloženého vynálezu. Anody mohou být vyrobeny z práškové formy redukovaných oxidů obdobným způsobem jaký se používá pro výrobu kovových anod, tj. lisováním porézních pelet se zapuštěnými vodiči nebo jinými konektory a následně volitelným slinováním a anodizací. Anody vyrobené z oxidu ventilového kovu se sníženým obsahem kyslíku podle předloženého vynálezu mohou mít kapacitanci od asi 20 000 CV/g
20 nebo nižší do asi 300 000 CV/g nebo více a jiné rozmezí kapacitance může být od asi 62 000 do asi 200 000 CV/g a výhodnější rozmezí je od asi 60 000 do asi 150 000 CV/g. Při tvorbě anod kondenzátoru podle předmetného vynálezu může být použita slinovací teplota, která bude umožňovat vytvoření anody, mající požadované vlastnosti. Použitá slinovací teplota bude závislá na použitém oxidu ventilového kovu se sníženým obsahem kyslíku. Výhodné je, když slinovací teplota je od asi 1200 do asi 1750 °C a výhodnější rozmezí je od asi 1200 do asi 1400 °C a nejvýhodnější je od asi 1250 do asi 1350 °C, kdy oxid ventilového kovu se sníženým obsahem kyslíku je oxid niobu se sníženým obsahem kyslíku. Slinovací teploty, kdy oxidem ventilového kovu se sníženým obsahem kyslíku je oxid tantalu se sníženým obsahem kyslíku mohou být stejné jako pro oxidy niobu.

30 Anody vytvořené z oxidů ventilových kovů podle předloženého vynálezu jsou výhodně vyrobeny při napětí od asi 1 do asi 35 V a výhodně od asi 70 V. Když je použit oxid niobu se sníženým obsahem kyslíku, je napětí od asi 6 do asi 50 V, výhodnější je od asi 10 do asi 40 V. Mohou být použita i jiná vyšší napětí vhodná při tvoření anod. Anody z redukovaných oxidů kovů mohou
35 být připraveny vytvořením pelet s vodiči nebo dalšími konektory, následně zahříváním ve vodíkové atmosféře nebo jiné vhodné atmosféře v blízkosti getrového materiálu stejně tak, jako s práškovými oxidy kovů podle předloženého vynálezu, následně slinováním a anodizací. V tomto provedení může být článek anody vyroben přímo, tj. vytvoření kovového oxidu se sníženou hladinou kyslíku a anody současně. Olověný konektor může být vsazen nebo připojen kdykoliv před anodizací. Napětí při použití jiných oxidů kovů, jsou předpokládána podobná nebo téměř totožná a mohou být i vyšší pro oxidy ventilových kovů jako jsou oxidy tantalu. Také anody vytvořené z oxidu kovů se sníženým obsahem kyslíku podle předloženého vynálezu mají propustnost stejnosměrného proudu nižší než asi 5,0 nA/CV. V provedení podle předloženého vynálezu anody vytvořené z některých oxidů niobu se sníženým obsahem kyslíku podle předloženého
45 vynálezu mají propustnost stejnosměrného proudu od asi 5,0 do asi 0,50 nA/CV.

Předložený vynález se také týká kondenzátoru, který má film z oxidu kovu na povrchu. Pokud je oxidem ventilového kovu se sníženým obsahem kyslíku oxid niobu je výhodné, aby obsahoval film z oxidu niobičného. Metody nanesení kovového prášku na anody kondenzátoru jsou známy
50 pro odborníka v daném oboru a také způsoby, například zveřejněné v patentových dokumentech US 4 805 074, US 5 412 533, US 5 211 741 a US 5 245 514 a v evropských dokumentech EP 0 634 762 A1 a EP 0 634 761 A1.

Kondenzátory podle předloženého vynálezu mohou být použity v řadě konečných aplikací, jako
55 je elektronika pro automobily, telefony, počítače, např. monitory, základní desky s plošnými spo-

ji, atd., spotřební elektronika včetně televizorů a zobrazovacích elektronek, tiskárny/kopírky, náhradní zdroje, modemy, notebooky, diskové jednotky apod.

5 Přehled obrázků na výkresech

Předložený vynález bude dále objasněn na následujících příkladech, které jsou určeny pro ilustraci předloženého vynálezu.

- 10 Obrázky 1 až 14 jsou mikrofotografie (SEMs) různých oxidů niobu se sníženým obsahem kyslíku v různých zvětšeních.

Příklady provedení vynálezu

15

Testovací metody

Výroba anody:

- 20 Velikost – 0,197" dia (0,197 in x 2,54 = 0,5004 cm)

3,5 Dp

hmotnost prášku = 341 mg

Slinování anody:

25

1300 °C 10 minut

1450 °C 10 minut

1600 °C 10 minut

1750 °C 10 minut

30

30 V Ef anodizace:

30 V Ef @ 60 °C/0,1% H₃PO₄ elektrolyt

20 mA/g konstantní proud

35

Propouštění DC (stejnoseměrný proud)/kapacitance – ESR (elektron spinová rezonance) testování:

Testování propouštění DC

70 % Ef (21 V DC) test napětí

40

60 sekund doba nabíjení

10% H₃PO₄ @ 21 °C

Kapacitance – DF testování:

45

18% H₂SO₄ @ 21 °C

120 Hz

50 V Ef reformní anodizace:

50

50 V Ef @ 60 °C/0,1 % H₃PO₄ elektrolyt

20 mA/g konstantní proud

Propouštění DC/kapacitance – ESR testování:

Testování propouštění DC

5

70 % Ef (35 V DC) test napětí

60 sekund doba nabíjení

10% H₃PO₄ @21 °C

10

Kapacitance – DF testování:

18% H₂SO₄ @ 21 °C

120 Hz

15

75 V Ef reformní anodizace:

75 V Ef @ 60 °C/0,1% H₃PO₄ elektrolyt

20 mA/g konstantní proud

20

Propouštění DC/kapacitance – ESR testování:

Testování propouštění DC

70 % Ef (52,5 V DC) test napětí

25

60 sekund doba nabíjení

10% H₃PO₄ @ 21 °C

Kapacitance – DF testování:

30

18% H₂SO₄ @ 21 °C

120 Hz

hustota podle Scotta, analýza kyslíku, analýza fosforu a analýzy BET byly stanoveny postupy uvedenými v amerických patentových dokumentech US 5 011 742; US 4 960 471 a US 4 964 906.

35

Příklady

40

Příklad 1

Piliny hydridu tantalu o velikosti 10 mesh (99,2 g m⁻²) s přibližně 50 ppm (0,0005 %) kyslíku byly míchány s 22 g Nb₂O₅ a umístěny na Ta plechy. Plechy byly vloženy do vakuové pece k tepelnému zpracování a zahřívány na 1000 °C. Plyn H₂ byl vpuštěn do pece do tlaku +3 psi (0,21 MPa). Poté byla teplota zvýšena na 1240 °C a na této úrovni udržována po dobu 30 minut. Teplota byla snížena na 1050 °C po dobu 6 minut dokud všechen H₂ nebyl z pece odstraněn. Za stálé teploty 1050 °C, byl z pece evakuován plynný argon, dokud nebyl dosažen tlak 5 . 10⁻⁴ torr (0,067 Pa). V tomto okamžiku bylo vpuštěno do ohniště pece 700 mm argonu a pec byla ochlazená na 60 °C.

50

Materiál byl pasivován vystavením několika progresivně vyšším parciálním tlakům kyslíku, před tím než byl odstraněn následujícím způsobem. Pec byla znovu naplněna argonem do tlaku 700 mm a následovalo plnění vzduchem do 1 atmosféry. Po 4 minutách bylo ohniště pece eva-

kuováno na 10^{-2} torr (13,33 Pa). Ohniště pece bylo poté znovu naplněno argonem do 600 mm, následovalo plnění vzduchem do 1 atmosféry a udržováno po dobu 4 minut. Ohniště pece bylo evakuováno na 10^{-2} torr (13,33 Pa). Ohniště pece bylo poté znovu naplněno argonem do 400 mm, následně byl přidán vzduch do 1 atmosféry. Po 4 minutách bylo ohniště pece evakuováno na 10^{-2} torr (13,33 Pa). Ohniště pece bylo poté znovu naplněno argonem do tlaku 200 mm, následovalo plnění vzduchem do 1 atmosféry a udržováno po dobu 4 minut. Ohniště pece bylo evakuováno na 10^{-2} torr (13,33 Pa). Ohniště pece bylo poté znovu naplněno argonem do 1 atmosféry a udržováno po dobu 4 minut. Ohniště pece bylo evakuováno na 10^{-2} torr (13,33 Pa). Ohniště pece bylo poté znovu naplněno argonem do 1 atmosféry a otevřeno k odstranění vzorku.

Práškový produkt byl oddělen z getru tantalových plátek proséváním skrz síto s velikostí 40 mesh. Produkt byl testován s následujícími výsledky.

CV/g pelet slinovaných do 1300 °C X po dobu 10 minut a vytvářených při 35 voltech = 81,297 nA/CV

Propustnost DC = 5,0

Hustota slinutých pelet = 2,7 g/cm²

Hustota podle Scotta = 14,41 g/cm³

Chemická analýza (ppm)

H ₂ =	56		
Ti =	25	Fe =	25
Mn =	10	Si =	25
Sn =	5	Ni =	5
Cr =	10	Al =	5
Mo =	25	Mg =	5
Cu =	50	B =	2
Pb =	2	všechny další < limity	

Příklad 2

Následující vzorky 1 až 23 jsou příklady sledující podobné kroky jako v příkladě 1 s práškovým Nb₂O₅, jak je uvedeno v tabulce. Pro většinu příkladů, velikosti ok výchozího materiálu jsou uvedeny v tabulce, například 60/100 znamená menší než 60 mesh, ale větší než 100 mesh. Podobně, velikost ok Ta getru se udává jako 14/40. Getry označené jako „Ta hydride chip“ (piliny hydridu tantalu) jsou +40 mesh bez horní hranice velikosti částice.

Ve vzorku 18 je jako getrový materiál Nb (komerčně dostupný N200 vločkový prášek Nb od CPM). Getrový materiál byl pro vzorek 18 jemně zrnitý Nb prášek, který nebyl oddělen od finálního produktu. Rentgenová difrakce prokázala, že určitá část getrového materiálu zůstala jako Nb, ale většina byla převedena způsobem na NbO_{1,1} a NbO i když byl výchozím materiálem oxid kovu vhodný pro elektronkové komponenty Nb₂O₅.

Ve vzorku 15 byly pelety Nb₂O₅, slisované skoro na hustotu zrn a působil s H₂ v těsné blízkosti Ta getrového materiálu. Způsob změnil pevnou oxidovou peletu na porézní částičky suboxidu NbO. Tyto částičky byly slinuty na povlak Nb kovu, k vytvoření spojení anodového přívodu a anodizovány při 35 V, používající podobné elektrotechnické utvářecí způsoby, jako jsou užívány pro práškové pelety tvořené z částíček. Tento vzorek demonstruje jedinečnou schopnost tohoto způsobu k přípravě částíček k anodizaci v jednom kroku z výchozího materiálu Nb₂O₅.

Tabulka 1 ukazuje vysokou kapacitanci a nízkou propustnost stejnosměrného proudu (DC) anod, vyrobených ze slisovaných a slinutých prášků/pelet podle předloženého vynálezu. Byly předloženy mikrofotografie (SEMs) jednotlivých vzorků. Tyto fotografie ukazují porézní strukturu oxidu niobu se sníženým obsahem kyslíku podle předloženého vynálezu. Zejména, obr. 1 je fotografie vnějšího povrchu pelet při zvětšení 4000x (vzorek 15). Obr. 2 je fotografie vnitřku pelety při zvětšení 5000x. Obr. 3 a 4 jsou fotografie vnějšího povrchu pelety při zvětšení 1000x. Obr. 5 je fotografie vzorku 11 při zvětšení 2000x a obr. 6 a 7 jsou fotografie vzorku 4 při zvětšení 5000x. Obr. 8 je fotografie vzorku 3 při zvětšení 2000x a obr. 9 je fotografie vzorku 6 při zvětšení 2000x. Nakonec, obr. 10 je fotografie vzorku 6, při zvětšení 3000x a obr. 11 je fotografie vzorku 9 při zvětšení 2000x.

Tabulka 1

Vz.	Vstupní materiál	Gms	Vstupní geter	Gms	Teplota (°C)	Doba (min)	H ₂ tlak	XRD hlavní 1**	XRD hlavní 2**	XRD menší 1***	XRD menší 2***	1300X35V CV/g	1300X35V na/CV
1	-40 mesh kalcinovaný Nb ₂ O ₅	20 (est)	Ta hydrid chips	40 (est)	1240	30	3 psi (0,21 Mpa)					91297	5
2	60/100 Nb ₂ O ₅	23,4	Ta hydrid chips	65,4	1250	30	3 psi	NbO _{1,1}	NbO	TaO		115379	1,28
3	60/100 Nb ₂ O ₅	23,4	Ta hydrid chips	65,4	1250	30	3 psi	NbO _{1,1}	NbO	TaO		121293	2,19
4	100/325 Nb ₂ O ₅	32,3	Ta hydrid chips	92,8	1250	30	3 psi					113067	1,02
5	100/325 Nb ₂ O ₅	32,3	Ta hydrid chips	92,8	1250	30	3 psi					145589	1,42
6	60/100 Nb ₂ O ₅	26,124	Ta hydrid chips	72,349	1250	90	3 psi					17793	12,86
7	60/100 Nb ₂ O ₅	26,124	Ta hydrid chips	72,349	1250	90	3 psi					41525	5,63
8	200/325 Nb ₂ O ₅	29,496	Ta hydrid chips	83,415	1250	90	3 psi					17790	16,77
9	60/100 Nb ₂ O ₅	20,888	Ta hydrid chips	60,767	1200	90	3 psi	NbO _{1,1}	NbO	Ta ₂ O ₅		63257	5,17
10	60/100 Nb ₂ O ₅	20,888	Ta hydrid chips	60,767	1200	90	3 psi	NbO _{1,1}	NbO	Ta ₂ O ₅		69881	5,5
11	200/325 Nb ₂ O ₅	23,936	Ta hydrid chips	69,266	1200	90	3 psi	NbO _{1,1}	NbO	Ta ₂ O ₅		61716	6,65
12	200/325 Nb ₂ O ₅	23,936	Ta hydrid chips	69,266	1200	90	3 psi	NbO _{1,1}	NbO	Ta ₂ O ₅		68245	6,84
13	200/325 Nb ₂ O ₅	15,5	14/40 Ta hydrid	41,56	1250	30	3 psi	NbO _{0,7}	NbO	TaO	NbO ₂	76294	4,03

Pokračování Tabulky 1

14	200/325 Nb ₂ O ₅	10,25	14/40 hydrid	Ta	68,96	1250	30	3 psi	Nb ₂ O ₅	TaC	NbO ₂	25281	21,03
15	Nb ₂ O ₅ pellety	3,49	14/40 hydrid	Ta	25,7	1250	30	3 psi				70840	0,97
16	200/325 Nb ₂ O ₅	13,2	14/40 hydrid	Ta	85,7	1200	30	3 psi	NbO ₂	TaC	NbO	5520	34,33
17	200/325 Nb ₂ O ₅	14,94	14/40 hydrid	Ta	41,37	1200	30	3 psi				6719	38,44
18	200/325 Nb ₂ O ₅	11,92	N200 Nb prášek		21,07	1200	30	3 psi	Nb	NbO		25716	4,71
19	200/325 Nb ₂ O ₅	10	14/40 hydrid	Ta	69	1250	30	100 Torr				108478	1,95
20	200/325 Nb ₂ O ₅	16	14/40 hydrid	Ta	41	1250	30	100 Torr				106046	1,66

* rentgenová analýza

** hmotnost hlavních přítomných složek 1 a 2

*** hmotnost vedlejších přítomných složek 1 a 2

Vzorky 11 a 12 měli shodný vstupní materiál. Vzorky 2 a 3 měli shodný vstupní materiál.

Vzorky 6 a 7 měli shodný vstupní materiál. Vzorky 9 a 10 měli shodný vstupní materiál.

Příklad 3

- Vzorky 24 až 28 vznikly obdobným způsobem jako v Příkladech 1 a 2, s výjimkou, jak je uvedeno níže v Tabulce 2 a s tím rozdílem, že výchozím oxidem kovu byl Ta_2O_5 (od Mitsui) a getrový materiál byl tantalový prášek mající vysoký specifický povrch a mající kapacitanci asi 90.000 CV/g. Výchozí oxid kovu měl téměř shodný tvar a velikost jako výchozí materiál. Tepelné zpracování proběhlo od 1100 do 1300 °C. V tomto příkladu se stal getrový materiál částí oxidu tantalu se sníženým obsahem kyslíku v důsledku stechiometrického dávkování materiálů, takže konečný stav byl stejný jako stav oxidu. Obr. 12 je fotografie vzorku 26 při zvětšení 2000x, obr. 13 je fotografie vzorku 27 při zvětšení 2000x, obr. 14 je fotografie vzorku 28 při zvětšení 2000x. Propustnost stejnosměrného proudu a kapacitance tantalu se sníženým obsahem kyslíku byly měřeny poté co byl zformován na anodu stlačením a slisováním při 1200 °C a napětí 30 V.

Tabulka 2

Vzor ek	Výchozí materiál	Cílový oxid	Gms	Výchozí getr	Gms	Tepelné zpracování (°C)	Doba (min)	H ₂ Tlak	1200 °C X30V CV/g	1200 °CX3 0V na/C V
24	Ta_2O_5	Ta_6O	3,6	Nodulární Ta	41,3	1100	45	3 psi (0,21M pa)	82,001	0,59
25	Ta_2O_5	Ta_6O	3,6	Nodulární Ta	41,3	1200	45	3 psi	81,798	0,52
26	Ta_2O_5	Ta_2O 2.2	106, 3	Nodulární Ta	110, 8	1300	45	3 psi	37,296	0,82
27	Ta_2O_5	Ta_2O 2.2	106, 3	Nodulární Ta	110, 8	1300	45	3 psi	32,084	0,69
28	Ta_2O_5	Ta_2O 2.2	106, 3	Nodulární Ta	110, 8	1300	45	3 psi	31,739	0,7

Další provedení předloženého vynálezu budou odborníci v daném oboru zřejmá na základě popisu a uskutečnění vynálezu, jak je zde popsán. Předpokládá se, že popis a příklady budou považovány pouze za exemplární, přičemž skutečný rozsah a podstata vynálezu jsou dány následujícími patentovými nároky.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku majícího vzorec M_xO_y , kde x je 1 a y je od 0,7 do méně než 2 a M je ventilovým kovem, zvoleným z kovu ze skupiny 4, 5 nebo 6 periodické tabulky, dále z hliníku, bismutu, antimonu a jejich kombinací, **vyznačující se tím**, že práškovitý oxid kovu se tepelně zpracuje v přítomnosti getrového materiálu a v atmosféře, která umožňuje přenos atomů kyslíku z práškovitého oxidu kovu do getrového materiálu, pro vytvoření práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku majícího velikost specifického povrchu od 0,5 do 10 m²/g.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že práškovitým oxidem kovu je oxid tantalu.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že práškovitým oxidem kovu je oxid tantalu a práškovitým oxidem kovu se sníženým obsahem kyslíku je suboxid tantalu.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku má objemovou hustotu nižší než 2,0 g/cm³.

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že getrový materiál se v důsledku přenosu atomů kyslíku z práškovitého oxidu kovu do getrového materiálu rovněž stane částí oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku.

6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku má mikroporézní strukturu.

7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku má 50 % objem pórů.

8. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že atmosférou je vodíková atmosféra o tlaku 0,00133 MPa (10 torr) až 0,266 MPa (2000 torr).

9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že getrový materiál obsahuje částice hydridu tantalu.

10. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že getrový materiál obsahuje tantal vhodný pro kondenzátory.

11. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že getrovým materiálem je hydrid tantalu s velikostí částic 14/40 mesh.

12. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že atmosférou je vodíková atmosféra.

13. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že tepelné zpracování probíhá při teplotě od 1000 do 1300 °C a po dobu od 10 do 90 minut.

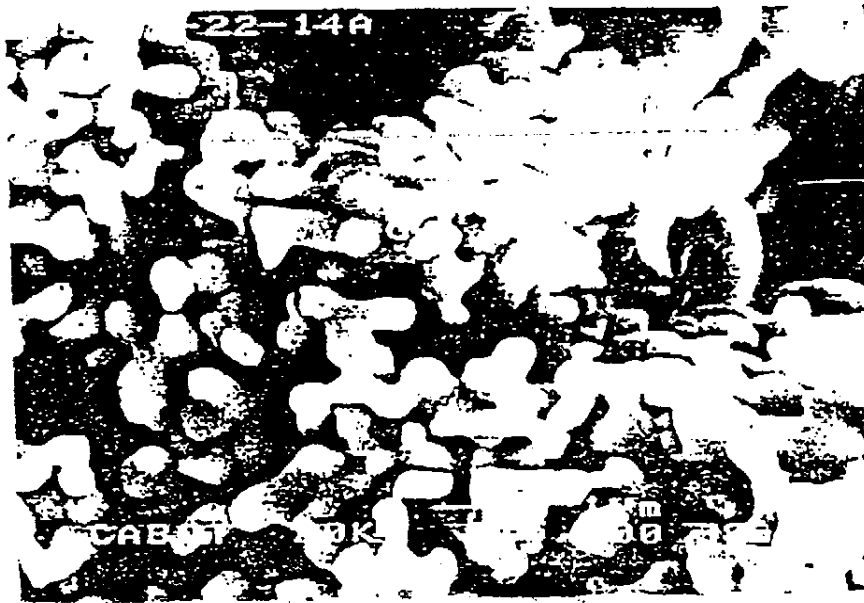
14. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že getrovým materiálem je tantal.
- 5 15. Práškovitý oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku mající vzorec Ta_xO_y , kde x je 1 a y je od 0,7 do méně než 2 a mající velikost specifického povrchu od 0,5 do 10 m²/g.
16. Práškovitý oxid kovu podle nároku 15, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že práškovitý oxid kovu má porézní strukturu.
- 10 17. Práškovitý oxid kovu podle nároku 15, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že práškovitý oxid kovu má porézní strukturu s velikostí pórů od 0,1 do 10 mikrometrů.
18. Práškovitý oxid kovu podle nároku 15, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že práškovitý oxid kovu je vytvořen jako anoda elektrolytického kondenzátoru.
- 15 19. Práškovitý oxid kovu podle nároku 18, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že anoda má propustnost stejnosměrného proudu od 0,5 do 5 nA/CV.
- 20 20. Práškovitý oxid kovu podle nároku 15, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že práškovitý oxid kovu zahrnuje formu nodulární, vločkovou, angulární nebo jejich kombinace.
21. Kondenzátor, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje oxid kovu podle nároku 15.
- 25 22. Způsob výroby anody kondenzátoru z práškovitého oxidu kovu se sníženým obsahem kyslíku majícího vzorec M_xO_y , kde x je 1 a y je od 0,7 do méně než 2 a M je ventilovým kovem, zvoleným z kovu ze skupiny 4, 5 nebo 6 periodické tabulky, dále z hliníku, bismutu, antimonu a jejich kombinací, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje vytvoření pelet oxidu kovu a tepelné zpracování pelet v přítomnosti getrového materiálu v atmosféře, která umožňuje přenos atomů kyslíku z oxidu kovu do getrového materiálu pro vytvoření elektrody zahrnující oxid kovu se sníženým obsahem kyslíku, a potom anodizaci uvedené elektrody pro vytvoření anody kondenzátoru, přičemž oxidem kovu se sníženým obsahem kyslíku majícím velikost specifického povrchu od 0,5 do 10 m²/g je uvedený oxid kovu, zvolený ze skupiny 4, 5 nebo 6 periodické tabulky, dále z hliníku, bismutu, antimonu a jejich kombinací.
- 30 23. Způsob podle nároku 22, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že oxid kovu je oxid hliníku.
- 35 24. Způsob podle nároku 22, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že oxidem kovu je oxid tantalu.

40

14 výkresů



OBR. 1



OBR. 2



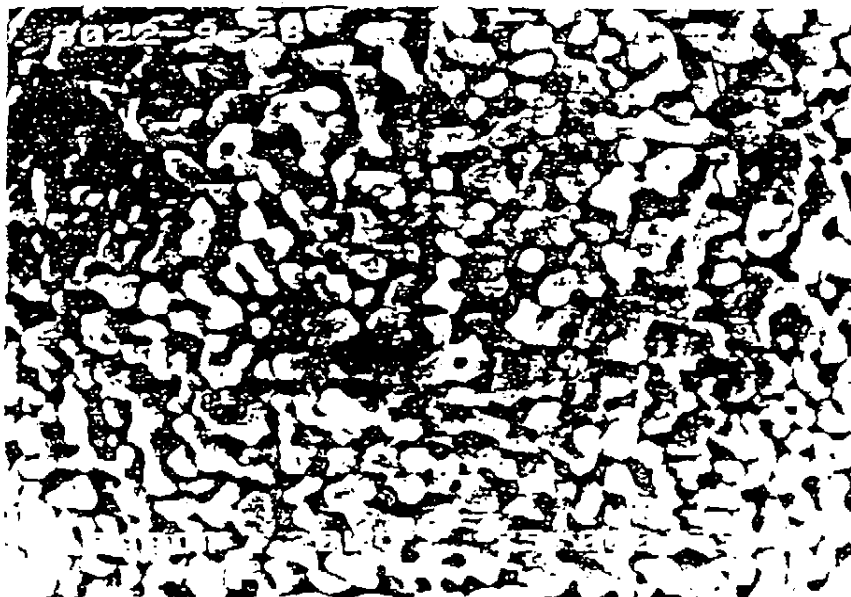
OBR. 3



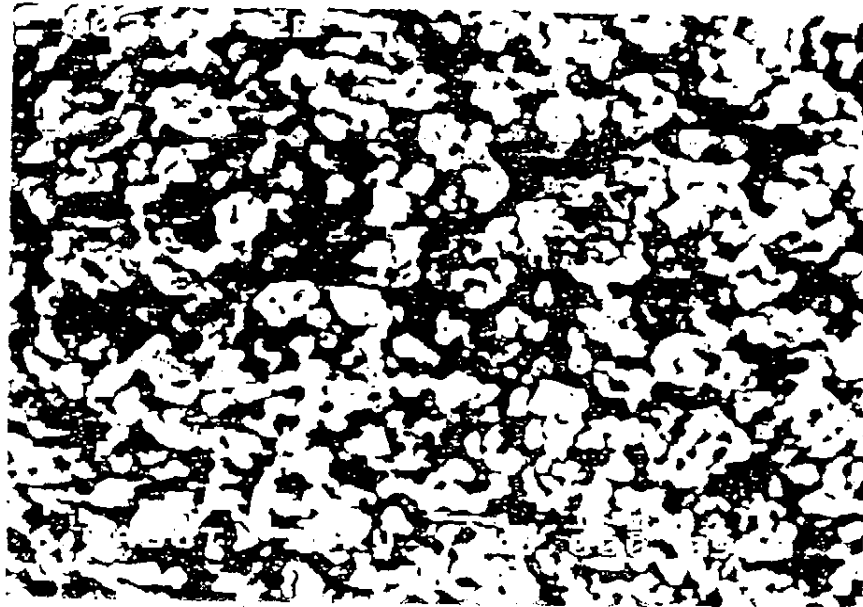
OBR. 4



OBR. 5



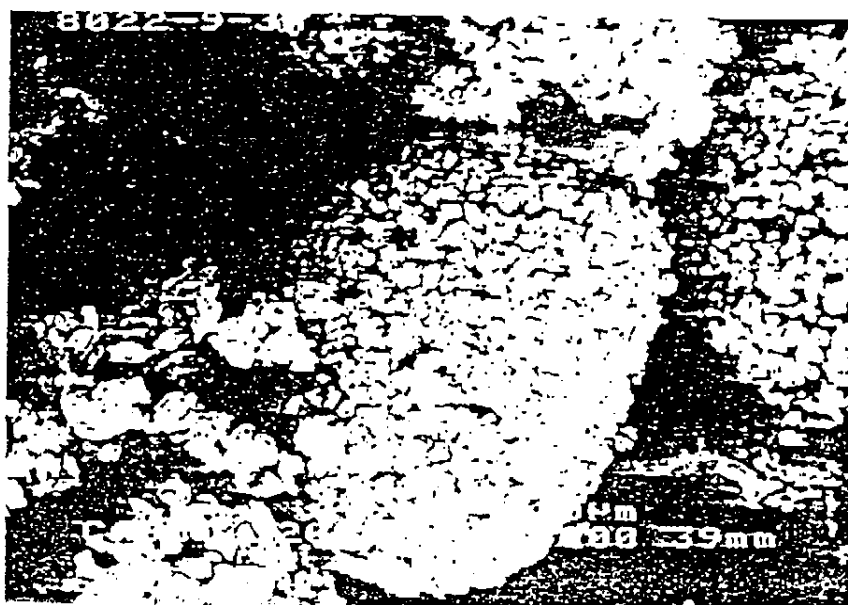
OBR. 6



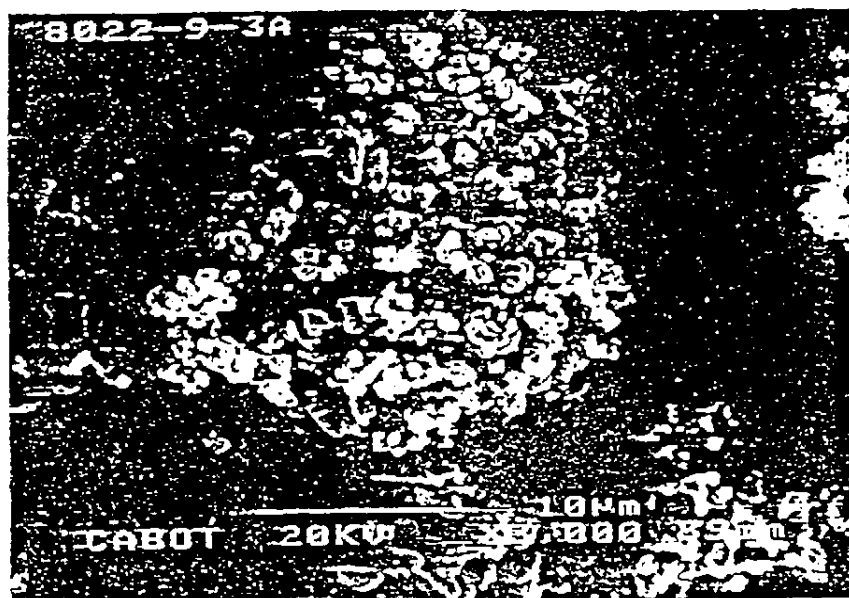
OBR. 7



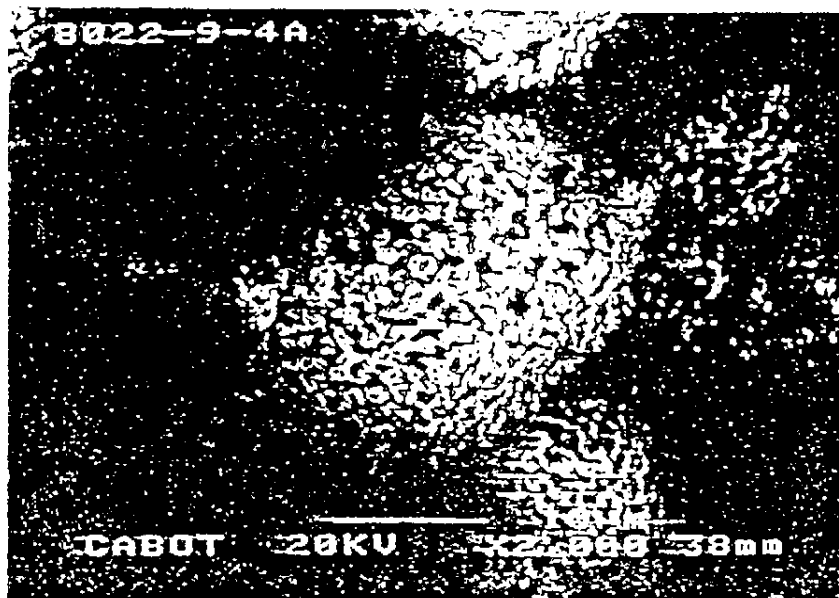
OBR. 8



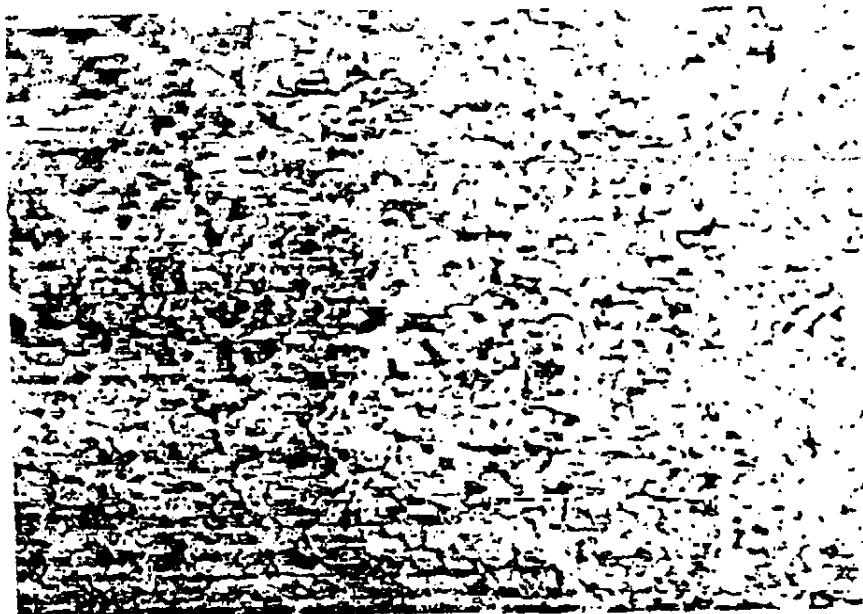
OBR. 9



OBR. 10



OBR. 11



OBR. 12

10u



OBR. 13

————— 10u



_____ 10u
OBR. 14

Konec dokumentu
