

(11) Número de Publicação: **PT 1508550 E**

(51) Classificação Internacional:

**C01G 33/00** (2007.10) **C04B 35/495** (2007.10)

**H01G 9/42** (2007.10) **H01G 9/52** (2007.10)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2004.07.16</b>	(73) Titular(es): <b>H.C. STARCK GMBH</b>	
(30) Prioridade(s): <b>2003.07.22 DE 10333156</b>	<b>IM SCHLEEKE 78-91 38642 GOSLAR</b>	<b>DE</b>
(43) Data de publicação do pedido: <b>2005.02.23</b>	(72) Inventor(es): <b>CHRISTOPH SCHNITTER</b>	<b>DE</b>
(45) Data e BPI da concessão: <b>2009.04.08</b> <b>099/2009</b>	(74) Mandatário: <b>MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA</b> <b>RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA</b>	<b>PT</b>

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SUBÓXIDO DE NIÓBIO**

(57) Resumo:

## **RESUMO**

### **"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SUBÓXIDO DE NIÓBIO"**

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de subóxido de nióbio, com a composição aproximada  $\text{NbO}$ , sendo o subóxido de nióbio apropriado especialmente para a preparação de ânodos para condensadores electrolíticos sólidos.

## **DESCRIÇÃO**

### **"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SUBÓXIDO DE NIÓBIO"**

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de subóxido de nióbio, com a composição aproximada  $\text{NbO}$ , sendo o subóxido de nióbio apropriado especialmente para a preparação de ânodos para condensadores electrolíticos sólidos.

São utilizados como condensadores electrolíticos sólidos com uma grande superfície activa de condensador e, por conseguinte, pequenos, para os componentes apropriados para a electrónica de comunicação móvel, predominantemente, os que possuem uma camada barreira de pentóxido de nióbio ou pentóxido de tântalo aplicada sobre um correspondente suporte bom condutor, com utilização da sua estabilidade ("metal válvula"), das constantes dieléctricas comparativamente elevadas e da camada de pentóxido isolante, susceptível de preparação através de produção electroquímica com espessuras de camadas muito uniformes. São utilizados como suportes precursores metálicos ou precursores oxídicos inferiores bons condutores (subóxidos) dos correspondentes pentóxidos. O suporte, que representa igualmente um eléctrodo do condensador (ânodo), consiste numa estrutura tipo esponja, altamente porosa, que é produzida por sinterização de estruturas primárias muito finas ou de estruturas secundárias já com o aspecto de esponja. A superfície da estrutura de suporte é oxidada electroliticamente ("formada") ao pentóxido, sendo a espessura da camada de pentóxido determinada pela tensão máxima da oxidação electrolítica ("tensão de formação"). O contra-eléctrodo é produzido por impregnação da estrutura

tipo esponja com nitrato de manganés, que é reagido termicamente a dióxido de manganés, ou com um precursor líquido de um electrólito polimérico e polimerização. Os contactos eléctricos para os eléctrodos são representados, de um dos lados, por um fio de tântalo ou de nióbio, sinterizado na produção da estrutura de suporte, e pelo revestimento metálico do condensador, isolado relativamente ao fio.

A capacidade  $C$  de um condensador é calculada de acordo com a seguinte fórmula:

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

em que  $F$  designa a superfície do condensador,  $\epsilon$  representa a constante dielétrica,  $d$  representa a espessura da camada isoladora por  $V$  de tensão de formação, e  $V_F$  representa a tensão de formação. Como a constante dielétrica  $\epsilon$ , para o pentóxido de tântalo ou o pentóxido de nióbio, tem os valores 27,6 ou 41, respectivamente, mas o crescimento da espessura da camada por Volt de tensão de formação  $d$  é de 16,6 ou de 25 Å/V, os dois pentóxidos possuem um quociente  $\epsilon/d = 1,64$  ou 1,69, quase idêntico. Os condensadores à base destes dois pentóxidos, com geometrias das estruturas dos ânodos iguais, possuem, por conseguinte, a mesma capacidade. As diferenças dos valores das capacidades específicas referidas ao peso deduzem-se facilmente a partir das diferentes densidades do Nb,  $NbO_x$  ( $0,7 < x < 1,3$ ; especialmente  $0,95 < x < 1,1$ ) e Ta. As estruturas dos ânodos de Nb e  $NbO_x$  possuem, por conseguinte, a vantagem da economia de espaço no caso da utilização, por exemplo, em telefones móveis, nos quais se luta por cada grama de economia de peso. Do ponto de vista dos custos, o  $NbO_x$  é

mais favorável do que o Nb, visto que uma parte do volume da estrutura do ânodo é representada pelo oxigénio.

A preparação do pó de subóxido de nióbio é realizada de acordo com o processo metalúrgico corrente de reacção e formação da liga, segundo o qual é obtido um teor de óxido médio, submetendo-se o pentóxido de nióbio e o nióbio metálico, na presença de hidrogénio, a uma temperatura à qual tem lugar uma regulação da concentração de oxigénio (ver, por exemplo, o Documento W000/15555 A1):



O processo consiste, portanto, no facto de se utilizar um pentóxido de nióbio, disponível comercialmente com elevada pureza, e em se misturar este com nióbio metálico altamente puro, ambos na forma de pó, de acordo com a estequiometria, e se tratarem a uma temperatura de 800 a 1600 °C, durante várias horas, numa atmosfera anidra, que deve conter preferivelmente até 10% de hidrogénio. Tanto o pentóxido, como também o metal, possuem preferivelmente tamanhos de partículas primárias que, depois da regulação do oxigénio, correspondem ao tamanho pretendido das partículas primárias de menos de 1 µm ou ligeiramente acima de 1 µm (o mínimo), das dimensões da secção transversal.

Neste caso, cadinhos de nióbio ou de tântalo, que são cheios com uma mistura de pentóxido de nióbio e nióbio metálico em pó, são aquecidos num forno, à temperatura da reacção, na presença de uma atmosfera que contém hidrogénio.

O nióbio metálico, necessário para a permuta de oxigénio com o pentóxido de nióbio, é preparado preferivelmente por redução ao metal de pentóxido de nióbio altamente puro.

Esta reacção pode ser realizada por aluminotermia, por inflamação de uma mistura de  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$  e lavagem do óxido de alumínio formado e em seguida a purificação das barras de nióbio metálico por meio de jactos de electrões. As barras de nióbio metálico obtidas após a redução e a fusão por jactos de electrões podem ser tornadas quebradiças com hidrogénio, de forma conhecida por si, e moídas, sendo assim obtido um pó na forma de escamas.

De harmonia com um processo preferido para a preparação de nióbio metálico, de acordo com o Documento WO 00/67936 A1, o pentóxido de nióbio em pó, altamente puro, é primeiro reduzido ao dióxido de nióbio, sensivelmente de fórmula  $\text{NbO}_2$ , por meio de hidrogénio, a 1000 até 1600 °C, e em seguida é reduzido ao metal com vapor de magnésio a 750 até 1100 °C. O óxido de magnésio resultante nestas condições é removido por lavagem com ácidos. Este último processo é especialmente preferido, em virtude da sua necessidade de energia, consideravelmente reduzida, em virtude da obtenção, em princípio, do tamanho das partículas primárias do pentóxido de nióbio e do reduzido risco de contaminação com substâncias prejudiciais para as propriedades dos condensadores.

O inconveniente, no caso da reacção de acordo com a equação química (1), é o facto de a contracção de volume do pentóxido de nióbio, por transformação do subóxido, ser de cerca de 50%, o que origina uma estrutura cristalina do subóxido muito frouxa, que só pode ser tornada mais densa

por aquecimento com o risco do aparecimento de defeitos cristalinos e, por conseguinte, pode, em última análise, prejudicar as propriedades do condensador. A má qualidade cristalina do subóxido também condiciona claramente o seu insatisfatório poder de escoamento.

Um bom poder de escoamento do pó condensador é um parâmetro de processo essencial na produção de condensadores, visto que os pós são comprimidos por meio de prensas automáticas de grande velocidade, que são alimentadas com o pó a comprimir através de recipientes a montante. Nestas condições, uma boa capacidade de escoamento é uma condição para que uma quantidade definida de pó, calculável com a precisão de, por exemplo,  $\pm 0,5$  mg, segundo as modernas exigências, flua para a matriz da prensa.

O objectivo da invenção é ultrapassar os inconvenientes do estado da técnica.

É também um objectivo da invenção tornar disponível um pó de subóxido de nióbio com uma capacidade de escoamento melhorada.

É igualmente um objectivo da invenção reduzir o consumo de magnésio altamente puro e a produção de óxido de magnésio, assim como, simultaneamente, o custo da remoção do óxido de magnésio por lavagem.

Além destes, é ainda um objectivo da invenção aumentar substancialmente a capacidade do forno.

Além disso, constitui ainda um objectivo da invenção reduzir mais o risco de contaminação na produção do nióbio metálico necessário para a produção do subóxido de nióbio.

Em conformidade, propõe-se, de acordo com a invenção, a utilização, como óxido de partida para a regulação metalúrgica de oxigénio com o pó de nióbio metálico, de um dióxido de nióbio com a composição aproximada  $\text{NbO}_2$ . O dióxido de nióbio é preparado preferivelmente por redução do pentóxido de nióbio em corrente de hidrogénio, a uma temperatura de 1000 até 1600 °C.

Por conseguinte, o objecto da presente invenção é um processo para a preparação de  $\text{NbO}_x$  com  $0,7 < x < 1,3$ , de preferência  $0,9 < x < 1,15$ , especialmente de preferência  $1 < x < 1,05$ , por reacção de  $\text{NbO}_y$  com  $1,8 < y < 2,1$ , de preferência  $1,9 < y < 2$ , com uma quantidade estequiométrica de nióbio metálico, na presença de hidrogénio. A temperatura e a duração da reacção deverão ser determinadas de modo que a reacção tenha lugar de forma substancialmente completa.

São ainda objecto da invenção pós de subóxido de nióbio de fórmula  $\text{NbO}_x$  com  $0,7 < x < 1,3$ , de preferência  $0,9 < x < 1,15$ , especialmente de preferência  $1 < x < 1,05$ , que possuem uma capacidade de escoamento de acordo com a Norma ASTM B 213 de, no máximo, 60 s/25 g, preferivelmente no máximo 50 s/25 g, especialmente de preferência de, no máximo, 40 s/25 g.

É preferida para o processo de acordo com a invenção uma temperatura de reacção de 900 até 1600 °C. A duração da reacção pode ser escolhida entre 0,5 e 4 horas, em função



da temperatura da reacção e da composição e da estrutura de partículas das substâncias de partida e da composição do produto final.

O dióxido de nióbio de partida, a utilizar no processo de acordo com a invenção, é preparado preferivelmente por redução de pentóxido de nióbio numa corrente de hidrogénio. A reacção é realizada preferivelmente a uma pressão parcial de hidrogénio de 50 a 1100 mbar. O termo da reacção pode ser determinado quando a corrente de hidrogénio estiver isenta de vapor de água. O produto da reacção, depois do termo da reacção, é preferivelmente mantido ainda algum tempo, por exemplo, 0,1 a 0,5 horas, a uma temperatura de 900 a 1600 °C, preferivelmente de 1200 a 1600 °C, para a estabilização e a condensação da grelha cristalina do NbO<sub>y</sub>.

Mais preferivelmente ainda, a temperatura, durante a redução do pentóxido ao dióxido, é aumentada progressivamente desde uma temperatura inicial no intervalo de 950 até 1100 °C, até uma temperatura máxima no intervalo de 1300 até 1600 °C, especialmente de preferência desde uma temperatura inicial no intervalo de 1000 até 1050 °C, até uma temperatura máxima no intervalo de 1350 até 1600 °C, e em seguida, eventualmente depois de um determinado tempo de permanência à temperatura máxima, a redução é prosseguida a uma temperatura continuamente decrescente. Em virtude da concentração decrescente de oxigénio na primeira fase da redução, a velocidade da redução pode ser mantida essencialmente estável através da temperatura crescente, ou, através de uma temperatura inicial mais reduzida, pode ser evitada uma expansão demasiado rápida da grelha, causada por uma velocidade de redução demasiado elevada. A alta temperatura final, no intervalo de 1300 a 1600 °C, é

então mantida ainda durante algum tempo, de forma que a grelha cristalina se possa condensar e sejam amplamente sanados os defeitos da rede cristalina.

É possível, por outro lado, logo na preparação do dióxido, provocar uma redução inicialmente muito rápida, através de um aquecimento muito rápido até uma temperatura de redução de 1450 a 1600 °C, e originar desta forma uma expansão muito acentuada da grelha cristalina, de forma que a grelha se torne bastante instável, sendo causado desta forma um crescimento relativamente grande das partículas primárias. Isto pode ser desejável no caso da utilização como material de partida de um pentóxido de nióbio de partículas muito finas, se se tiver em vista a produção de condensadores de média capacidade, no intervalo de 30 000 até 70 000  $\mu\text{FV/g}$ . Também neste caso é vantajosa uma manutenção a uma temperatura de 1200 a 1600 °C, para a consolidação da grelha cristalina do dióxido.

Os tempos de reacção necessários estão dependentes do tamanho de partículas do pentóxido de nióbio utilizado e da temperatura de redução escolhida. Para um tamanho de partículas primárias de pentóxido de 0,3 a 0,5  $\mu\text{m}$ , geralmente é suficiente uma duração da redução de 20 a 40 minutos.

Através das temperaturas de redução relativamente elevadas (e também da temperatura máxima no primeiro caso), formam-se já, do dióxido de nióbio, pontes de sinterização com uma rigidez extremamente elevada vantajosa.

A posterior redução do dióxido ao metal, por meio do vapor de magnésio, pode ser realizada a uma temperatura

comparativamente mais reduzida, por exemplo, 900 a 1100 °C. A estas temperaturas baixas tem lugar apenas uma aglomeração mínima de partículas primárias. Desta forma, é possível, partindo-se de dióxido de nióbio da mesma fonte, por um lado reduzir uma parte ao metal, e por outro lado, misturar a outra parte com o metal sem outro tratamento e provocar a regulação do oxigénio ao subóxido, visto que os tamanhos dos grãos primários e dos aglomerados do dióxido e do metal não são distintos, e sobretudo depois da regulação do oxigénio são sensivelmente concordantes.

Por conseguinte, a preparação do subóxido de nióbio é realizada, de acordo com a invenção, de acordo com a equação:



A contracção de volume, na transformação do  $\text{NbO}_2$  em  $\text{NbO}$ , é unicamente de 13%. Na realidade, a parte principal da contracção de volume do pentóxido, de 42%, é deslocada para a preparação do  $\text{NbO}_2$ , no entanto isto não é prejudicial, visto que pode ser originada uma estabilização intermediária da rede cristalina como  $\text{NbO}_2$ , na redução com hidrogénio.

Além disso, é vantajoso que o consumo de magnésio, o custo da lavagem e a formação de óxido de magnésio, que tem que ser isolado para a preparação do nióbio metálico pelo processo de acordo com a invenção, sejam reduzidos de 20% em cada caso (referidos ao rendimento final de  $\text{NbO}$ ).

Uma outra vantagem da invenção é o aumento da capacidade do forno para a reacção ao  $\text{NbO}$ . Enquanto, de acordo com a

equação química (1), tem lugar uma contracção de volume, da mistura de partida para o produto, de 23,5%, de harmonia com a equação química de acordo com a invenção tem lugar um aumento de volume de (teoricamente) apenas 6%, que, na prática, é compensado pela contracção na sinterização. O cadinho do forno, que, de acordo com a equação (1), está inicialmente cheio a 100%, depois do termo da reacção está (teoricamente) cheio somente até 81% com NbO. No caso da reacção de acordo com a invenção, segundo a equação (2), a capacidade pode ser, portanto, aumentada (teoricamente) de  $(19\%/81\% =) 23\%$ . Na realidade, tendo em consideração a contracção por sinterização, o aumento da capacidade é ainda maior.

## **EXEMPLOS**

### **EXEMPLO 1**

a) Preparação do dióxido de nióbio NbO<sub>y</sub>

É utilizado um pentóxido de nióbio esférico, altamente puro, parcialmente aglomerado, que foi peneirado através de um crivo com abertura de malhas 300 µm, com um tamanho de grãos primários de cerca de 0,7 µm de diâmetro, com uma superfície específica determinada de acordo com BET (ASTM D 3663) de 2,4 m<sup>2</sup>/g.

O pentóxido é reduzido ao dióxido de nióbio em corrente de hidrogénio, a uma temperatura que é elevada, durante 40 minutos, de 950 até 1300 °C, é mantida neste valor durante 30 minutos e em seguida é reduzida até 1200 °C durante 30 minutos, e depois é mantida neste valor ainda por uma hora.

O dióxido de nióbio tinha uma composição correspondente à fórmula  $\text{NbO}_{2,01}$ . O tamanho de partículas primárias foi aumentado para cerca de  $0,9 \mu\text{m}$  (determinado visualmente a partir da absorção de REM), e a superfície BET era de  $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

A medição da distribuição granulométrica com um Mastersizer Sp da Firma Malvern (ASTM B 822, agente de humedecimento Daxad 11), depois da passagem por um crivo de  $300 \mu\text{m}$  de abertura de malhas, forneceu um valor D10 de  $32 \mu\text{m}$ , um valor D50 de  $164 \mu\text{m}$  e um valor D90 de  $247 \mu\text{m}$ .

#### b) Preparação do nióbio metálico

Uma parte do dióxido de nióbio obtido em a) foi colocada, num reactor, numa rede de arame de nióbio. Por baixo da rede foi colocada, num cadinho, uma quantidade de magnésio 1,1 vezes a quantidade estequiométrica, referida ao teor de oxigénio do dióxido. O reactor foi passado com argon, de baixo para cima. Em seguida, o reactor foi aquecido a  $1050^\circ\text{C}$ . Decorridas 8 horas arrefeceu-se e ventilou-se lentamente com ar, para a passivação da superfície metálica.

O pó de nióbio metálico resultante tinha um tamanho de partículas primárias de  $0,85 \mu\text{m}$ , uma superfície BET de  $1,32 \text{ m}^2/\text{g}$  e, depois de peneirado através de um crivo de  $300 \mu\text{m}$  de abertura de malhas, apresentava um valor D10 de  $33 \mu\text{m}$ , um valor D50 de  $176 \mu\text{m}$  e um valor D90 de  $263 \mu\text{m}$ .

#### c) Preparação do subóxido de nióbio $\text{NbO}_x$

Foram misturadas 43 partes em peso do pó de nióbio obtido em b) e 57 partes em peso do pó de dióxido de nióbio obtido em a), e com a mistura encheu-se um cadinho, que foi cheio até à borda. Em seguida, durante um período de tempo de 2,5 horas, o cadinho foi aquecido a 1380 °C num forno, que foi atravessado com uma mistura gasosa de 85% em volume de argon e 15% de hidrogénio.

Depois do arrefecimento, foi obtido um pó de subóxido de nióbio correspondente à fórmula  $\text{NbO}_{0,96}$ . O pó de subóxido possuía um tamanho de partículas primárias de 0,95  $\mu\text{m}$  e uma superfície BET de 1,1  $\text{m}^2/\text{g}$ . Depois de peneirado através de um crivo de 300  $\mu\text{m}$  de abertura de malhas, o valor D10 situava-se em 41  $\mu\text{m}$ , o valor D50 em 182  $\mu\text{m}$  e o valor D90 em 258  $\mu\text{m}$ .

#### d) Preparação do condensador

Encheram-se moldes de prensa, em cada caso, com 103 mg do pó de subóxido de nióbio de acordo com c), em torno de um fio de contacto de nióbio, e comprimiram-se na forma de corpos prensados com um peso específico de compressão de 2,8  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Os corpos prensados foram sinterizados em alto vácuo, a  $10^{-3}$  Pa, durante 20 minutos, a uma temperatura de 1450 °C, colocados separados sobre uma placa de nióbio. Os ânodos foram formados num electrólito de ácido fosfórico a 0,1%, a uma temperatura de 85 °C e sob uma corrente de formação de 150 mA, até uma tensão de formação de 30 V, que foi mantida ainda por 2 horas depois da queda de tensão.

Nos corpos de ânodos, dotados, através da formação, de uma camada barreira de pentóxido de nióbio, foram medidas capacidades e correntes residuais, tendo o contra-eléctrodo sido simulado por ácido sulfúrico a 18% a 25 °C. As medições foram realizadas com uma tensão de 21 V (70% da tensão de formação), a uma frequência de 120 Hz e sob uma tensão de polarização de 10 V, depois de um tempo de carga de 3 minutos. Foi determinada uma capacidade específica média de 75,158  $\mu\text{FV/g}$  e uma corrente residual de 0,76 nA/ $\mu\text{FV}$ .

## EXEMPLO 2

### a) Preparação do dióxido de nióbio $\text{NbO}_y$

É utilizado como material de partida um  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  quase esférico, altamente puro, parcialmente aglomerado, < 300  $\mu\text{m}$  de acordo com a crivagem, com uma superfície específica determinada de acordo com BET (ASTM D 3663) de 2,3  $\text{m}^2$ . Uma parte deste  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é reduzida ao óxido com a composição  $\text{NbO}_{2,02}$ , em corrente de hidrogénio, a uma temperatura crescente ao longo de 60 minutos, desde 1000 °C até 1450 °C, que foi mantida em seguida durante 200 minutos. A superfície específica do dióxido era de 0,32  $\text{m}^2/\text{g}$ , e a distribuição granulométrica, determinada por meio de difracção de laser (ASTM B 822), possuía um valor D10 de 67  $\mu\text{m}$ , um valor D50 de 176  $\mu\text{m}$  e um valor D90 de 284  $\mu\text{m}$ .

### b) Preparação do nióbio metálico:

Uma parte do dióxido de nióbio preparado em a) foi colocada num reactor, sobre um tecido de arame de nióbio, por baixo do qual se encontrava um cadinho com uma quantidade de

magnésio 1,2 vezes a quantidade estequiométrica (referida ao teor de O do dióxido de nióbio). Em seguida o reator foi aquecido a 900 °C durante 4 horas, sob uma corrente de argon, tendo-se, desta forma, vaporizado o magnésio e sido reduzido ao metal o dióxido de nióbio que se encontrava por cima do mesmo. Depois do arrefecimento e passivação, o nióbio metálico formado foi libertado do óxido de magnésio resultante por lavagens repetidas com ácido sulfúrico e em seguida com água.

O nióbio metálico em pó formado tinha um tamanho de partículas primárias de 0,4 a 0,6  $\mu\text{m}$  (determinado visualmente a partir da absorção de REM), uma superfície específica de 3,87  $\text{m}^2/\text{g}$ , e possuía um valor D10 de 54  $\mu\text{m}$ , um valor D50 de 161  $\mu\text{m}$  e um valor D90 de 272  $\mu\text{m}$ , sendo os valores determinados por difracção de laser (ASTM D 3663, aparelho Malvern Mastersizer).

c) Preparação do subóxido de nióbio  $\text{NbO}_x$ :

1. Processo de acordo com o estado da técnica

Metade do nióbio metálico preparado em b) é misturado com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  descrito em a), na proporção ponderal 1:0,95, e em seguida é aquecido num forno a 1400 °C durante 3 horas, sob uma pressão parcial de hidrogénio de 67 mbar absolutos. Em seguida o pó foi passado através de um crivo de 300  $\mu\text{m}$  de abertura de malha. O subóxido de nióbio ("pó A") assim obtido tinha a composição  $\text{NbO}_{1,01}$  e possuía um tamanho de partículas primárias de 0,95 a 1,1  $\mu\text{m}$  (determinado visualmente a partir da absorção de REM). A superfície específica era de 1,07  $\text{m}^2/\text{g}$ , o valor D10, determinado por



difracção de laser, situava-se em 71  $\mu\text{m}$ , o valor D50 situava-se em de 165  $\mu\text{m}$  e o valor D90 situava-se em 263  $\mu\text{m}$ .

## 2. Processo de acordo com a invenção:

A outra metade do nióbio metálico preparado em b) é misturada, na proporção ponderal de 1:1,34, com uma parte do  $\text{NbO}_{2,02}$  preparado em a), e em seguida é aquecida a 1210 °C num forno, durante 2 horas, sob uma pressão parcial de hidrogénio de 67 mbar absolutos. O subóxido de nióbio ("pó B") obtido desta forma tinha a composição  $\text{NbO}_{0,98}$  e possuía uma superfície específica de 1,13  $\text{m}^2/\text{g}$ . O tamanho de partículas primárias, determinado visualmente a partir da absorção de REM, situava-se em média em 1,0  $\mu\text{m}$ , e a distribuição granulométrica, determinada a partir de difracção de laser, forneceu um valor D10 de 62  $\mu\text{m}$ , um valor D50 de 158  $\mu\text{m}$  e um valor D90 de 269  $\mu\text{m}$ .

A capacidade de escoamento de ambos os pós foi determinada de acordo com a Norma ASTM B 213. Obtiveram-se os seguintes valores:

Pó A:	65 s/25 g
Pó B:	26 s/25 g.

O processo de acordo com a invenção conduz, por consequência, a subóxidos de nióbio que se distinguem, em relação aos produtos obtidos tradicionalmente, por uma capacidade de escoamento nitidamente melhorada.

Lisboa, 15 de Maio de 2009

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Processo para a preparação de  $\text{NbO}_x$  com  $0,7 < x < 1,3$ , preferivelmente  $0,9 < x < 1,15$ , especialmente de preferência  $1 < x < 1,05$ , por reacção de  $\text{NbO}_y$  com  $1,8 < y < 2,1$ , de preferência  $1,9 < y < 2$ , com uma quantidade estequiométrica de nióbio metálico, na presença de hidrogénio.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a temperatura e a duração da reacção serem escolhidas de modo que a reacção tenha lugar de forma essencialmente completa.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por a temperatura da reacção ser de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a duração da reacção ser de 0,5 a 4 horas.
4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por o dióxido de nióbio de partida  $\text{NbO}_y$  ser preparado por redução de pentóxido de nióbio em corrente de hidrogénio.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a redução ser realizada a uma temperatura de  $1000$  até  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
6. Processo de acordo com as reivindicações 4 ou 5, caracterizado por, depois do termo da reacção, o produto da reacção ser mantido ainda durante algum tempo a uma temperatura de  $900$  até  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para a

estabilização e a condensação da rede cristalina do  $\text{NbO}_y$ .

7. Processo de acordo com uma das reivindicações 4 a 6, caracterizado por ser utilizado um pentóxido de nióbio na forma de um pó, que é formado por aglomerados de partículas primárias com uma dimensão de partículas mínima média de 0,4 a 2  $\mu\text{m}$ .
8. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por ser utilizado um nióbio metálico em pó que foi obtido por redução de um  $\text{NbO}_y$  de acordo com uma das reivindicações 4 a 6, com vapor de magnésio.
9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por a redução do  $\text{NbO}_y$  ao metal ser realizada a uma temperatura de 750 até 1150  $^{\circ}\text{C}$ .
10. Subóxido de nióbio de fórmula  $\text{NbO}_x$  com  $0,7 < x < 1,3$ , de preferência  $0,9 < x < 1,15$ , especialmente de preferência  $1 < x < 1,05$ , com uma capacidade de escoamento de acordo com a Norma ASTM B 213 de, no máximo, 60 s/25 g.
11. Condensador, caracterizado por compreender um ânodo na forma de um pó sinterizado, de acordo com a reivindicação 10.

Lisboa, 15 de Maio de 2009