



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003101696/06, 08.06.2001

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.06.2001

(30) Конвенционный приоритет:
21.06.2000 DE 10030387.0

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2004

(45) Опубликовано: 27.09.2006 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 3564348 A, 16.02.1971. RU 2033899
C1, 30.04.1995. US 3710474 A, 16.01.1973. DE
2636279 B, 08.06.1978.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
21.01.2003

(86) Заявка РСТ:
EP 01/06525 (08.06.2001)

(87) Публикация РСТ:
WO 01/99130 (27.12.2001)

Адрес для переписки:
103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР
Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,
Сапельников и партнеры", В.П.Квашнину

(72) Автор(ы):

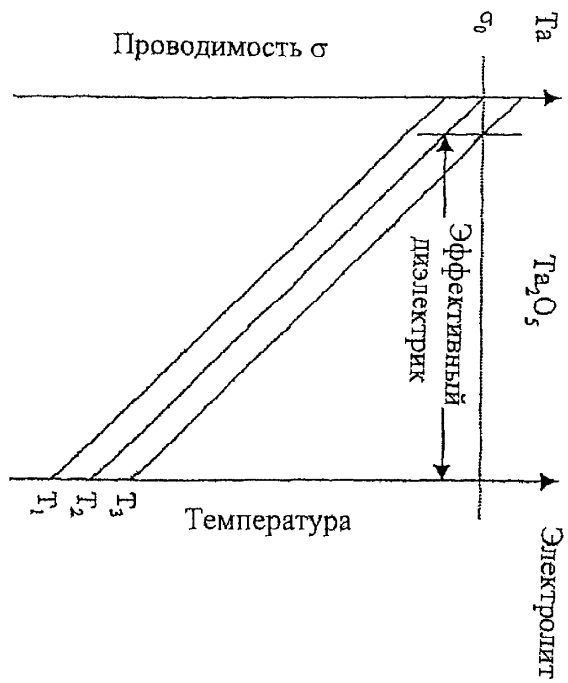
РАЙХЕРТ Карлхайнц (DE),
ШНИТТЕР Кристоф (DE)

(73) Патентообладатель(и):
Х. К. ШТАРК ГМБХ (DE)

(54) КОНДЕНСАТОР С АНОДОМ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ И ЗАПИРАЮЩИМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ ПЯТИОКИСИ НИОБИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к электролитическим конденсаторам на основе ниобия. Техническим результатом изобретения является создание конденсатора с улучшенными свойствами в отношении емкости и зависимости от напряжения смещения. Согласно изобретению конденсатор с анодом на основе ниобия и запирающим слоем на основе пятиокиси ниобия содержит ванадий, как минимум, в запирающем слое. Содержание ванадия составляет от 10 до 1000000 массовым млн. долей. 8 з.п. ф-лы, 1 ил., 6 табл.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

H01G 9/052 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2003101696/06, 08.06.2001

(24) Effective date for property rights: 08.06.2001

(30) Priority:
21.06.2000 DE 10030387.0

(43) Application published: 27.04.2004

(45) Date of publication: 27.09.2006 Bull. 27

(85) Commencement of national phase: 21.01.2003

(86) PCT application:
EP 01/06525 (08.06.2001)(87) PCT publication:
WO 01/99130 (27.12.2001)

Mail address:
103064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR
Kantsel'jarija "Patentnye poverennye Kvashnin,
Sapel'nikov i partnery", V.P.Kvashninu

(72) Inventor(s):
RAJKhERT Karlkhajnts (DE),
ShNITTER Kristof (DE)(73) Proprietor(s):
Kh. K. ShTARK GMBKh (DE)

(54) CAPACITOR USING NIOBIUM BASE ANODE AND NIOBIUM PENTOXIDE BASE BARRIER LAYER

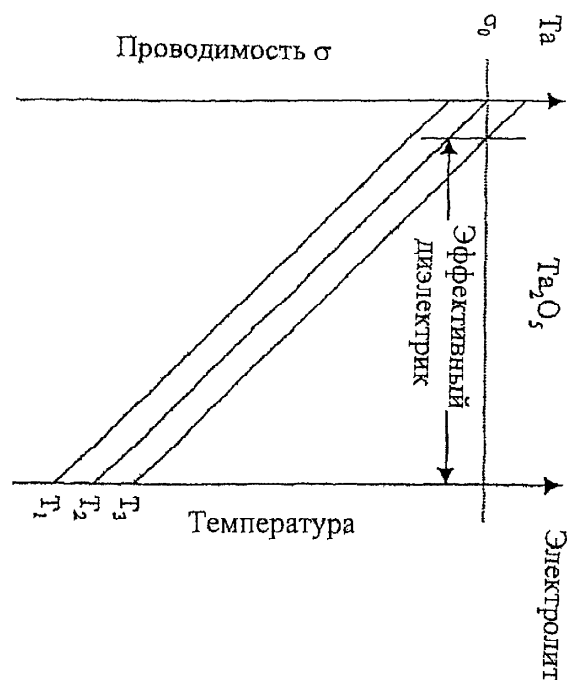
(57) Abstract:

FIELD: niobium base electrolytic capacitors.

SUBSTANCE: proposed capacitor using niobium base anode and niobium pentoxide base barrier layer incorporates vanadium at least in barrier layer. Vanadium content is 10 to 1 000 000 million fractions of mass.

EFFECT: enhanced quality with respect to capacitance and dependence on bias voltage.

9 cl, 1 dwg, 6 tbl, 4 ex



Данное изобретение относится к порошку для изготовления электролитических конденсаторов, особенно к порошку для изготовления анодов электролитических конденсаторов.

В литературе в основном описаны кислотно-земельные металлы ниобий и тантал в качестве исходных материалов для изготовления таких конденсаторов. Изготовление конденсаторов осуществляют спеканием мелкозернистых порошков в окатыши с созданием структуры с большой поверхностью, анодным окислением поверхности этих спекшихся тел для создания непроводящего изолирующего слоя (диэлектрика) и нанесением противозлектрода в форме слоя из двуокиси марганца или проводящего полимера.

Порошки кислотно-земельных металлов особенно подходят в связи с высокими диэлектрическими постоянными их пятиокисей.

До последнего времени техническое значение для изготовления конденсаторов играл по существу танталовый порошок. Это связано, с одной стороны, с воспроизводимым получением мелкозернистых танталовых порошков, а, с другой стороны, с тем, что изолирующий окисный слой из пятиокиси тантала обладает особенно выраженной стабильностью. Возможно, это связано с тем, что тантал, в отличие от ниобия, не образует стабильных недоокисей.

Однако в ходе быстрого развития микроэлектроники и недостатки тантала приобретают возрастающее значение. Тантал относится к редким металлам (находясь на 54 месте по распространенности в природе, элемент содержится в земной коре в количестве 2,1 г/т) с очень небольшим числом месторождений, целесообразных для разработки (только хард рок майнинг), и, кроме того, он содержится в малых концентрациях в своих рудах. Так типичные добываемые в настоящее время танталовые руды (например, в Австралии) часто содержат менее 0,1% Ta_2O_5 (около 300 млн долей).

Ниобий, который относится к той же группе периодической системы элементов, стоит над танталом и имеет очень похожие свойства, однако распространенность ниобия в 10-12 раз выше, чем тантала, а месторождения ниобия более удобны для разработки (33-е место по естественной распространенности элемента в земной коре с 24 г/т). Экономически важнейшие месторождения находятся в Бразилии (78% мировых запасов), где добывают руду с более 3% Nb_2O_5 открытым способом. Другие разрабатываемые месторождения находятся в Канаде, Нигерии и Заире. В связи с этим цены на сырье в виде концентратов ниобия существенно ниже по сравнению с концентратами тантала и, кроме того, цены не испытывают сильных колебаний.

Кроме того, существует естественная граница роста достижимых удельных емкостей танталовых порошков. Для того чтобы достигнуть более высоких емкостей C у Ta -порошков, удельная поверхность должна быть увеличена ($C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A/d$), что при определенной геометрии частиц порошка связано с уменьшением размеров частиц. Если средний размер частиц диэлектрического слоя, полученного анодированием, лежит в нанометровой области, то также в нанометровой области будут насквозь "аноцироваться" области металлического тела, подвергнутого спеканию, то есть особенно в тонких областях, например, в шейках спекания между двумя частицами будет отсутствовать металлическая проводимость. Это приводит к тому, что отдельные области анода становятся неактивными.

Кроме того, способность к окислению танталовых порошков сильно возрастает с уменьшением размеров частиц порошка и соответствующим возрастанием удельной поверхности.

В связи с этими причинами и с учетом отчетливо более высоких диэлектрических постоянных ниобия ($\epsilon \sim 42$) по сравнению с танталом ($\epsilon \sim 27$) у тантала цель многих исследователей состоит в создании ниобиевых конденсаторов. Однако применению ниобиевых конденсаторов препятствовали до настоящего времени низкие удельные емкости с малой удельной поверхностью и низкое качество.

Одна из причин этого заключается в том, что чистый ниобий по сравнению с танталом имеет два недостатка с точки зрения применения в конденсаторах. С одной стороны, это

более сильно выраженная тенденция анодированной окисной пленки к кристаллизации в поле по сравнению с танталом. Радиальная скорость роста кристаллических площадей в 1000 раз больше по сравнению с танталом при тех же условиях анодирования (N.F.Jackson, J.C.Hendy, *Electrocomponent Science & Techn.* 1974, 1, 27-37), что однако в большинстве случаев подавляется в результате анодирования при низких температурах (Y.Posdeev: "Comparison of tantalum and niobium solid electrolytic capacitors" TIC 1997; пленки должны быть аморфными, кристаллические области в пленке обнаруживают повышенную проводимость). Другой недостаток относится к более высокой чувствительности анодированных пленок Nb_2O_5 к тепловым обработкам.

Одна из стадий изготовления твердых электролитических конденсаторов состоит в нанесении полупроводящего катодного материала MnO_2 . Это происходит при окунании анодов в растворы нитрата магния для получения тонкого слоя $MnNO_3$, который затем термически превращают в MnO_2 . При этом система Ta-Ta₂O₅ в течение от 10 до 30 минут подвергается нагреву между 250 и 450°C. Эта термическая обработка однако может привести к возрастанию зависимости емкости от частоты, температуры и ППАН (положительного постоянного анодного напряжения). Считают, что причиной этого является то, что при температурах свыше 300°C субстрат тантала может оттягивать атомы кислорода из анодированного слоя окиси тантала, что приводит к экспоненциальному градиенту дефектных мест окисной пленки, в которых отсутствует кислород. Эти дефектные места вызывают переход проводимости окисной пленки от диэлектрика к n-полупроводнику, соответственно, если дефекты будут составлять достаточно высокую концентрацию, к проводнику. Это показано схематически на чертеже. Критическая удельная проводимость δ_0 отделяет изолирующую часть от проводящей части окисной пленки. Если температуру повышают, то полупроводниковый слой расширяется в окисной пленке и эффективный изолирующий слой становится тоньше. Это служит причиной возрастания емкости, независимо от температурной зависимости диэлектрической постоянной. В таком случае подача ППАН-напряжения влияет на то, что электроны из дефектных мест переходят в металлический тантал. В результате этого образуется двойной электрический слой, который с металлической стороны создается электронами на граничной поверхности, а с полупроводниковой стороны - положительным пространственным зарядом в граничном слое, обедненном носителями заряда (барьер Шоттки-Мотта). Это вызывает увеличение роста градиента проводимости и возрастание эффективной толщины диэлектрика, что связано, согласно $C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A/d$, с уменьшением емкости.

В то время как анодированные окисные пленки на тантале являются диэлектрическими и только при повышенных температурах обнаруживают полупроводящие области, анодированные окисные пленки на ниобии ведут себя уже при комнатной температуре как n-полупроводники (A.D.Modestov, A.D.Dadydov, *J. Electroanalytical Chem.* 1999, 460, pp 214-225) и обнаруживают на граничной поверхности Nb_2O_3 /электролит Шоттки-барьер (K.E.Heusler, M.Schulze, *Electrochim. Acta*, 1975, 20, p. 237; F. Di Quarto, S. Piazza, C.Sunseri, *J. Electroanalytical Chem.* 1990, 35, p.99). Причина этого может состоять в том, что ниобий в отличие от тантала образует различные стабильные недоокиси. Так из литературы известно, что у окисных пленок на ниобии только наружный слой состоит из Nb_2O_{5-x} (M.Grundner, J.Halbritter, *J. Appl. Phys.* 1980, 51(1), pp.397-405), которая, кроме того, имеет не совсем стехиометрический состав и обнаруживает недостаток кислорода x. Между слоем Nb_2O_{5-x} и металлическим субстратом ниобия находится слой из NbO, так как этот слой, находящийся в контакте с насыщенным кислородом металлическим ниобием, представляет собой термодинамически устойчивую фазу, а не так как у тантала, у которого устойчива пятиокись (K.E.Heusler, P.Schlutter, *Werkstoffe & Korrosion*, 1969, 20(3), pp.195-199).

Содержание кислорода в пассивном слое поверхности у ниобия составляет от около 3500 до 4500 млн долей на 1 м² удельной поверхности. При спекании Nb-анодов кислород пассивного слоя поверхности диффундирует внутрь металла и распределяется там

равномерно. При этом толщина NbO-слоя возрастает пропорционально поверхности использованного порошка, что можно хорошо проследить по дифракции рентгеновских лучей на ниобиевых анодах, полученных при спекании. Это приводит в экстремальном случае при очень больших удельных поверхностях и значит очень высоких содержаниях

кислорода в порошке к тому, что тело анода после спекания состоит главным образом из NbO, а уже не из металлического ниобия. Однако это возрастание содержания кислорода в отличие от тантала не проявляется значительным возрастанием тока утечки анода, изготовленного из таких порошков.

Другая особенность состоит в том, что MnO_2 -катод, служащий твердым электролитом, играет роль донора кислорода и может восполнить дефицит кислорода в Nb_2O_{5-x} -слое. Однако это не монотонный процесс, так как по соседству с граничной поверхностью MnO_2/Nb_2O_5 образуются более низкие, непроводящие фазы окислов марганца (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO), которые препятствуют дальнейшей диффузии кислорода от MnO_2 -анода к полупроводящему слою Nb_2O_{5-x} . Это приводит к росту дефектных мест x , к ускоренному росту тока утечки и в конце концов к выходу из строя конденсатора (Y.Posdeev on CARTS EUROPE '97: 11th European Passive Components Symposium). По этой причине у ниобиевых конденсаторов меньше время службы, чем у танталовых конденсаторов.

Это полупроводящее поведение анодированного на ниобии запирающего слоя имеет последствием то, что для измерения истинных величин емкости ниобиевых анодов, которые позднее достигаются и в готовом конденсаторе, к ним надо приложить положительное ППАН-напряжение, так как в противном случае невозможно достоверное измерение и получаются ошибочные, слишком высокие значения.

При сравнительных измерениях емкости анодов из металлического ниобия, соответственно из окиси ниобия (II) и из ниобий/танталовых сплавов (90:10, 80:20, 70:30) и изготовленных из них конденсаторов было установлено, что необходимо приложить к аноду ППАН-напряжение $\geq 1,5$ В, для того чтобы получить истинные значения емкостей для анодов, которые позднее обнаруживаются и в готовом конденсаторе, и что емкость таких анодов, измеренная без приложения ППАН-напряжения, в 3-4 раза выше емкости, которая измерена при ППАН-напряжениях, как минимум, 1,5 В, то есть будут получены ошибочные значения. Вследствие этого и для удельного тока утечки по отношению к емкостям, которые измерены без ППАН-напряжения, получают величины в 3-4 раза более низкие, чем действительный удельный ток утечки.

Очень важной характеристикой, определяющей пригодность порошка в качестве материала для конденсатора, является его химическая чистота, потому что как металлические, так и неметаллические загрязнения могут приводить к ошибкам, соответственно к меньшей стабильности диэлектрического слоя. Критическими для тока утечки танталовых анодов при этом считают такие элементы, как Na, K, Fe, Cr, Ni и C. В настоящее время при непрерывном улучшении Ta-порошков количества этих загрязнений находятся вблизи границы обнаружения у порошков, получаемых при восстановлении K_2TaF_7 натрием.

Соответствующего процесса для восстановления K_2NbF_7 с получением высокочистых ниобиевых порошков не существует в связи с тем, что соответствующие соли гептафторида ниобия обладают высокой агрессивностью и частично растворяют материал реторты, и полученные порошки ниобия сильно загрязнены Fe, Cr, Ni и т.д. Для изготовления Nb-конденсаторов с большой емкостью не подходят также так называемые EB-порошки, которые получают путем придания хрупкости с помощью водорода ниобиевым заготовкам, получаемым при плавлении электронным лучом, их перемалывании и последующем дегидрировании. Если описанное выше перемалывание проводят в атриторе под слоем спирта, то получают ниобиевые хлопья, которые однако в большинстве случаев имеют высокую степень загрязнения металлами, такими как Fe, Cr, Ni и C, которые в процессе перемалывания при механическом легировании включаются в порошок ниобия и после этого больше не вымываются минеральными кислотами.

Очень чистыми являются ниобиевые порошки, получаемые в опубликованных заявках

DE 19831280 A1, соответственно WO 00/67936, согласно предложенному заявителем двухступенчатому восстановлению пятиокиси ниобия водородом, соответственно газообразным магнием. Эти порошки содержат, например, металлические загрязнения, такие как Fe, Cr, Ni, Al, Na, K в количествах <25 млн долей.

5 Наряду с химической чистотой, определяющей электрические свойства, порошок для конденсатора должен соответствовать и определенным физическим характеристикам. Так, порошок должен обладать определенной сыпучестью, для того чтобы его можно было перерабатывать в полностью автоматических прессах для анодов производителя конденсаторов. Кроме того, должна быть определенная прочность спрессованных анодов в
10 непросушенном состоянии, чтобы они сразу не рассыпались, и должно быть достаточно высокое распределение пор, для того чтобы гарантировать полное импрегнирование нитрата магния.

Задача данного изобретения состоит в том, чтобы преодолеть описанные выше недостатки известных конденсаторов на основе ниобия. Задача данного изобретения в
15 особенности состоит в том, чтобы изолирующие свойства и термическую стабильность запирающего слоя из пятиокиси ниобия в конденсаторах на основе ниобия улучшить так, чтобы достигнуть более высоких времен службы, связанных с более высокими емкостями и более низкими токами утечки таких конденсаторов.

Было обнаружено, что такого рода конденсаторы на основе ниобия в результате
20 сплавления/легирования, как минимум, запирающего слоя ванадием обнаруживают отчетливо улучшенные характеристики анодированной окисной пленки. Особенно было обнаружено импеданс-спектроскопическими измерениями и обсчетом диаграммы Шоттки-Мотта, что концентрации дефектов в анодированных окисных слоях таких конденсаторных анодов отчетливо понижены и так же низки, как и в соответствующих Ta₂O₅-слоях. Кроме
25 того, имеются первые указания на то, что стабильность в течение длительного времени близка к таковой у танталовых анодов, которая недостижима в случае обычных конденсаторах на основе ниобия.

В соответствии с этим предметом изобретения являются конденсаторы с анодом на основе ниобия и с запирающим слоем на основе пятиокиси ниобия, причем, как минимум,
30 запирающий слой обнаруживает содержание ванадия.

Конденсаторы на основе ниобия по смыслу данного изобретения означают такие конденсаторы, которые имеют анод, изготовленный из мелкозернистых порошков на основе ниобия, подвергнутых спеканию, причем «на основе ниобия» означает проводящие электричество соединения или сплавы, главным компонентом которых является ниобий, а
35 также металлический ниобий. Подходящими соединениями являются, например, окиси ниобия NbO_x, в которых x=0 до 2, нитрид ниобия или оксинитрид ниобия. Подходящими сплавами ниобия в особенности являются Nb-Ta-сплавы с содержанием ниобия, как минимум, 50%.

Согласно изобретению, предпочтителен металлический ниобий (с содержанием
40 кислорода, обусловленным условиями получения, 3000-4500 млн долей на 1 м² удельной поверхности) и NbO_x, где x=0,8 до 1,2.

Кроме того, предпочтительные конденсаторы на основе ниобия имеют сердцевину из ниобия, промежуточный слой из недоокиси ниобия и диэлектрический слой из пятиокиси ниобия.

45 Предпочтительное содержание ванадия у такого рода конденсаторов на основе ниобия составляет от 10 до 100000 млн долей (массы) в пересчете на ниобий и, при необходимости, тантал. Особенно предпочтительное содержание ванадия составляет от 200 до 20000 млн долей.

Аноды конденсаторов, согласно изобретению, на основе ниобия, содержащего ванадий,
50 обнаруживают емкость, в существенной мере независимую от ППАН-напряжения, то есть подаваемого на анод постоянного напряжения, на которое накладывается напряжение переменного тока для измерения емкости. Предметом изобретения далее являются аноды конденсаторов на основе ниобия, которые содержат ванадий. Предпочтительно аноды

содержат от 10 до 100000 млн долей ванадия в пересчете на ниобий и, при необходимости, тантал. Особенно предпочтительно, когда содержание ванадия составляет от 200 до 20000 млн долей.

Далее предметом изобретения являются порошки на основе ниобия, которые содержат
5 от 10 до 100000 млн. долей, предпочтительно больше 200 млн долей, особо предпочтительно от 500 до 20000 млн долей ванадия, в пересчете на ниобий и, при необходимости, тантал.

Далее предпочтительно, что порошки на основе ниобия содержат загрязнения Fe, Cr, Ni, Al, Na и K в количестве меньше, чем 25 млн долей, особо предпочтительно, в сумме
10 меньше 100 млн долей.

Предметом изобретения также является предпочтительный способ получения порошка на основе ниобия, сплавленного/легированного ванадием, согласно изобретению. Способ состоит в том, что ванадий, окись ванадия или соединение ванадия, которое можно гидролизовать в окись ванадия или термически разложить, в твердом или растворенном
15 виде смешивают в соответствующем соотношении с порошком Nb, Nb₂O₅, NbO₂ или с гидратом пятиокси ниобия Nb₂O₅*x H₂O, смесь, при необходимости, после сушки прокаливают и смешанную окись после этого восстанавливают до недоокиси или металла и, при необходимости, превращают в нитрид.

В качестве соединений ванадия пригодны все окислы ванадия, такие как V₂O₅,
20 VO₂, V₂O₃ и VO, причем V₂O₅ особенно предпочтителен. Далее пригодны все соединения ванадия, которые можно гидролизовать в окиси или термически разложить, например, метаванадат аммония, оксидацетилацетонат ванадия (IV), пентагидрат оксидсульфата ванадия (IV), ванадийгалоиды и так далее. Особенно предпочтителен метаванадат аммония.

В качестве ниобиевого компонента предпочтительно используют мелкозернистые порошки Nb₂O₅, особенно предпочтительно гидрат пятиокси ниобия Nb₂O₅*x H₂O.

В качестве ниобиевых порошков особенно подходят высокопористые порошки, которые получены в соответствии со способом заявителя, согласно US 6171363 B1, DE 19831280 A1, DE 19847012 A1 и WO 00/67936 при восстановлении пятиокси ниобия в жидком или
30 газообразном магнии, при необходимости, после предварительного восстановления до недоокиси с помощью водорода. Такого рода ниобиевые металлические порошки получают с предельно низкими содержаниями загрязнений, вредных для применения в конденсаторах.

Если прокаливание проводят с окисями ванадия при использовании Nb₂O₅ или Nb₂O₅*x H₂O, то восстановление для получения NbO₂, содержащего ванадий, осуществляют при нагревании в водородной атмосфере от 950 до 1500°C.

Восстановление ванадийсодержащих NbO₂ или Nb₂O₅ до ванадийсодержащего Nb-металлического порошка осуществляют главным образом в соответствии с DE 19831280 A1, DE 19847012 A1 или PCT/US 99/09772. Предпочтительно восстановление
40 осуществляют с помощью паров магния в атмосфере защитного газа в неподвижном слое. Особо предпочтительно осуществляют восстановление в вихревом слое с аргоном в качестве несущего газа, причем несущий газ перед тем как впустить в вихревой реактор пропускают над расплавом магния при температуре, близкой к температуре кипения магния.

Восстановление продукта прокаливания Nb₂O₅ или Nb₂O₅*x H₂O и окиси ванадия или V-содержащего NbO₂ в NbO, содержащий ванадий, кроме того, можно осуществлять при смешивании ванадийсодержащего порошка NbO₂ или Nb₂O₅ с (предпочтительно, также содержащим ванадий) Nb-металлическим порошком и последующем нагревании в потоке водорода или в вакууме до температур от 950 до 1600°C.

Для получения нитрированного или оксинитрированного порошка на основе ниобия, содержащего ванадий, металлический порошок ниобия или порошок NbO_x, где предпочтительно x=0,1...0,5, содержащий ванадий, нагревают в азотной атмосфере до 1000°C.

Порошки для конденсаторов, согласно изобретению, предпочтительно имеют размеры частиц от 300 до 1500 нм, особенно предпочтительно от 400 до 600 нм. Порошки в основном используют в виде агломератов с размерами частиц от 40 до 400 мкм. Для установления размеров агломератов проводят известным способом деокисляющую агломерацию при нагревании на 800 до 1000°C в присутствии небольшого количества магния и последующее просеивание через сито, с размером ячеек от 250 до 400 мкм.

Дальнейшую обработку анодов конденсаторов осуществляют прессованием и спеканием при 1050 до 1350°C до уплотнения спекаемой массы от 50 до 70% заполненного объема.

Дальнейшую обработку анодов в конденсаторы осуществляют «анодированием», то есть электрохимическим созданием слоя пятиоксида в таком электролите, как разбавленная фосфорная кислота, вплоть до заданного напряжения анодирования, которое в 1,5-4 раза превышает необходимое рабочее напряжение конденсатора.

Условия тестирования

Изготовление, формовка и измерение анодов, описанных в следующих примерах, осуществлено по следующим параметрам, при условии, что в примерах не оговорены другие.

Изготовление анодов

Вес без проволоки:	0,072 г
Диаметр:	3,00 мм
Длина:	3.25 мм
Спрессованная плотность	3,14 г/см ³

Спекание анодов

1250°C	20 минут
1450°C	20 минут
1600°C	20 минут

Анодирование

Формовочное напряжение:	40 В, соотв., 60 В (см. примеры)
Формовочный ток:	100 мА/г
Время формования:	2 часа, соотв., 4 часа (см. примеры)
Электролит:	0,1% H ₃ PO ₄ (удел. проводимость 25°C: 2,5 мСм/см)
Температура:	80°C

Измерение емкости

Электролит:	18% H ₂ SO ₄
Температура:	23°C
Частота	120 Гц
ППАН:	1,5 В (как приведено)

Измерение тока утечки

Электролит:	18% H ₂ SO ₄
Температура:	23°C
Время зарядки:	2 минуты
Напряжение:	70% формовочного напряжения (28 В, соотв., 42 В)

Пример 1

Сплав ниобия с ванадием, содержащий 0,894% ванадия, получают следующим образом: берут 897,9 гидрата окиси ниобия Nb₂O₅·x H₂O (содержание Nb₂O₅ равно 63,09%) и 9,2 г метаванадата аммония NH₄VO₃, растворяют в 1000 мл H₂O и хорошо перемешивают, в заключение сушат 24 часа при 110°C, а после этого 3,5 часа прокаливают при 950°C. Nb₂O₅ · x H₂O имеет размеры первичных частиц около 600 нм. Смесь окислов, полученную таким образом, помещают в молибденовую лодочку и 4 часа выдерживают при температуре 1450°C в медленном потоке водородной атмосферы. Полученная таким образом недоокись имеет состав NbO₂ (дифракция рентгеновских лучей) и содержит 0,716% ванадия. В заключение продукт помещают на мелкоячеистую решетку, под которой

установлен тигель, в котором находится магний в стехиометрическом количестве, в 1,1 раз превышающем количество кислорода, содержащегося в недоокиси, и в атмосфере аргона нагревают 6 часов при 1000°C. При этом магний превращается в пар и реагирует с недоокисью, находящейся над ним. После охлаждения печи до комнатной температуры медленно добавляют воздух для пассивирования поверхности металла. Восстановленный продукт в заключение промывают серной кислотой и после этого промывают деионизованной водой до нейтрального состояния и сушат.

Результаты анализа ниобиевого порошка:

V - 8940 млн долей,

O - 15000 млн долей (3289 млн долей/м²),

N - 342 млн долей,

Mg - 190 млн долей,

C - 33 млн долей,

Fe, Cr, Ni, Al, Ta - каждый <20 млн долей.

Удельная поверхность порошка, согласно BET, составляет 4,56 м²/г.

В дифракции рентгеновских лучей обнаружены для ниобия слегка сдвинутые в сторону меньших углов слабые рефлексy, что указывает на твердый раствор ванадия в ниобии.

Аноды изготовляют из порошка сплава Nb-V, (порошок А) и из порошка ниобия, полученного в соответствии со способом заявителя, согласно DE 19831280 A1 (порошок Б, образец для сравнения), имеющего состав:

V - <1 млн долей,

O - 16000 млн долей (3883 млн. долей/м²),

N - 180 млн долей,

Mg - 300 млн долей,

Σ(Fe, Cr, Ni) <15 млн долей,

C - 14 млн долей.

Удельная поверхность порошка, согласно BET, составляет 4,32 и²/г.

Изготовленные аноды подвергнуты спеканию при 1150°C и формовке при 40 В. Для некоторых анодов перед формовкой была определена удельная поверхность по BET (Quantasorb) в 0,83±0,2 м²/г.

В таблицах 1 и 2 показаны результаты измерения удельных емкостей анодов из обоих порошков в различных электролитах при различных ППАН-напряжениях:

Таблица 1 Измерение в 18%-ной H ₂ SO ₄						
Электролит	Порошок А			Порошок Б		
ППАН	0 В	2 В	4 В	0 в	2 В	4 В
Измер. емкость, мкФ	241	241	241	881	238	235
Удел. емкость, мкФВ/г	133889	133889	133889	489444	132222	130556
Измер.ток утечки, мкА	2,97			3,04		
Удел. ток утечки, нА/мкФВ	0,31	0,31	0,31	0,09	0,32	0,32
Таблица 2 Измерение в 10%-ной H ₃ PO ₄						
Электролит	Порошок А			Порошок Б		
ППАН	0 В	2 В	4 В	0 В	2 В	4 В
Измер. емкость, мкФ	159	159	159	559	151	149
Удел. емкость, мкФВ/г	88333	88333	88333	310556	83889	82778
Измер.ток утечки, мкА	2,72			2,81		
Удел. ток утечки, нА/мкФВ	0,43	0,43	0,43	0,13	0,47	0,47

Пример 2

Ниобий-тантал-ванадиевый сплав с 1,26% ванадия получают следующим образом: 1104,3 г гидрата окиси ниобия Nb₂O₅·x H₂O (содержание Nb₂O₅ 67,1%), 322,7 г гидрата окиси тантала Ta₂O₅·x H₂O (содержание Ta₂O₅ 75,4%) и 28,93 г метаванадата аммония NH₄VO₃ тщательно перемешивают, в заключение сушат 24 часа при 110°C и в течение 12 часов прокалывают при 1150°C. Смесь окислов, полученную таким образом, после этого

помещают в молибденовую лодочку и 6 часов выдерживают при температуре 1500°C в медленном потоке водородной атмосферы. Полученная таким образом недоокись имеет состав NbO₂ (дифракция рентгеновских лучей обнаруживает только сдвинутые к малым углам рефлексы NbO₂) и содержит 21,13% тантала и 1,05% ванадия. В заключение продукт помещают на мелкоячеистую решетку, под которой установлен тигель, в котором находится магний, стехиометрическое количество которого в 1,2 раз превышает количество кислорода, содержащегося в недоокиси, и в атмосфере аргона нагревают 6 часов при 1050°C. При этом магний превращается в пар и реагирует с недоокисью, находящейся над ним. После охлаждения печи до комнатной температуры медленно добавляют воздух для пассивирования поверхности металла. Восстановленный продукт в заключение промывают серной кислотой и после этого промывают деионизованной водой до нейтрального состояния и сушат.

Результаты анализа порошка, полученного из Nb/Ta/V-сплава:

Ta - 24,33%,

V - 12600 млн. долей,

O - 12325 млн. долей (3322 млн. долей/м²),

N - 92 млн. долей,

Mg - 45 млн. долей,

C - 24 млн. долей,

Fe, Cr, Ni, Al - каждый <20 млн. долей.

Удельная поверхность порошка, согласно BET, составляет 3,71 м²/г.

В дифракции рентгеновских лучей обнаружены для ниобия слегка сдвинутые в сторону меньших углов слабые рефлексы, что указывает на твердый раствор тантала и ванадия в ниобии.

Изготовлены аноды из этого порошка Nb/Ta/V-сплава, (порошок А) и из порошка ниобий-танталового сплава, полученного аналогично, но без добавления метаванадата ниобия (порошок Б, образец для сравнения), состава:

Ta - 22,14%,

V - <1 млн. долей,

O - 13120 млн. долей (3390 млн. долей/м²),

N - 112 млн. долей,

Mg - 67 млн. долей,

Σ(Fe, Cr, Ni) <15 млн. долей,

C - 41 млн. долей.

Удельная поверхность порошка, согласно BET, составляет 3,87 м²/г. Полученные аноды подвергнуты спеканию при 1200°C и формовке при 40 В. Для некоторых анодов перед формовкой определяют удельную поверхность по BET (Quantasorb) 0,91±0,4 м²/г.

В таблицах 3 и 4 показаны результаты измерения удельных емкостей анодов из обоих порошков в различных электролитах при различных ППАН-напряжениях:

Таблица 3 Измерение в 18%-ной H ₂ SO ₄						
Электролит	Порошок А			Порошок Б		
ППАН	0 В	2 В	4 В	0 В	2 В	4 В
Измер. емкость, мкФ	379	379	379	1319	372	367
Удел. емкость, мкФВ/г	210556	210556	210556	732778	206667	203889
Измер.ток утечки, мкА	7,0			8,4		
Удел. ток утечки, нА/мкФВ	0,46	0,46	0,46	0,16	0,56	0,57
Таблица 4 Измерение в 10%-ной H ₃ PO ₄						
Электролит	Порошок А			Порошок Б		
ППАН	0 В	2 В	4 В	0 В	2 В	4 В
Измер. емкость, мкФ	237	237	237	859	231	227
Удел. емкость, мкФВ/г	131667	131667	131667	477222	128333	126111
Измер.ток утечки, мкА	6,2			6,5		
Удел. ток утечки, нА/мкФВ	0,65	0,65	0,65	0,19	0,70	0,72

Пример 3

Окись ниобия (II), легированную ванадием (порошок А), получают следующим образом: тщательно перешивают 657,3 г порошка ниобий-ванадиевого сплава, полученного согласно

примеру 1, со следующим содержанием примесей и физическими характеристиками:

V - 6047 млн. долей,

O - 14500 млн. долей,

Mg - 380 млн. долей,

C - 44 млн. долей,

$\Sigma(\text{Fe, Cr, Ni, Al, Ta}) < 25$ млн. долей,

N - 79 млн. долей,

удельная поверхность, согласно БЕТ, составляет 4,34 м²/г, насыпной удельный вес по Скотту 14,3 г/дюйм³, текучесть по Холл Флоу 22 с, определение размеров частиц по Мастерзицеру D10=65,1, D50=170,7, D90=292,7 мкм,

и

566,5 г пятиоксида ниобия Nb₂O₅ < 45 мкм со следующим содержанием примесей:

$\Sigma(\text{Al, As, Ca, Co, Cr, Si, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, W, V, Zr}) < 25$

млн. долей,

C < 10 млн. долей,

S < 10 млн. долей,

и помещают в молибденовую лодочку. Лодочку затем нагревают до 1250°C в слабом потоке водорода в течение 6 часов. Полученный продукт (проба А) имел состав NbO со следующим содержанием примесей и физическими характеристиками:

V - 3110 млн. долей,

O - 14,71%,

Mg - 90 млн. долей,

C - 14 млн. долей,

$\Sigma(\text{Fe, Cr, Ni, Al, Ta}) < 15$ млн. долей,

N - 45 млн. долей,

удельная поверхность, согласно БЕТ, составляет 2,31 м²/г, насыпной удельный вес по Скотту 13,9 г/дюйм³, сыпучесть по Холл Флоу 29 с, определение размеров частиц по Мастерзицеру D10=22,3, D50=123,4, D90=212,7 мкм.

Аналогично получают порошок для сравнения из порошка ниобия, полученного в соответствии со способом заявителя, согласно DE 19831280 A1, имеющий следующие содержания примесей и физические характеристики:

V - < 1 млн. долей,

O - 13200 млн. долей,

Mg - 386 млн. долей,

C - 47 млн. долей,

$\Sigma(\text{Fe, Cr, Ni, Al, Ta}) < 25$ млн. долей,

N - 84 млн. долей,

удельная поверхность порошка, согласно БЕТ, составляет 4,01 м²/г, насыпной удельный вес по Скотту 13,6 г/дюйм³, текучесть по Холл Флоу 30 с, определение размеров частиц по Мастерзицеру D10=44,7, D50=156,2, D90=283,9 мкм,

и

пятиоксида ниобия Nb₂O₅ < 45 мкм со следующим содержанием примесей:

$\Sigma(\text{Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, W, V, Zr}) < 25$

млн. долей,

C < 10 млн. долей,

S < 10 млн. долей,

получая нелегированную окись ниобия (II) NbO (порошок Б) со следующим содержанием примесей и физическими характеристиками:

V - <1 млн. долей,

O - 14, 62%,

Mg - 54 млн. долей,

C - 14 млн. долей,

5 $\Sigma(\text{Fe, Cr, Ni, Al, Ta}) < 20$ млн. долей,

N - 56 млн. долей,

удельная поверхность порошка, согласно BET, составляет $2,47 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпной удельный вес по Скотту $13,6 \text{ г/дюйм}^3$, сыпучесть по Холл Флоу 30 с, определение размеров частиц по Мастерзицеру $D_{10}=27,7$, $D_{50}=131,9$, $D_{90}=221,1 \text{ мкм}$,

10 в качестве образца для сравнения.

Из обоих порошков прессуют аноды, которые спекают 20 минут при 1350°C и формуют при 40 В. В таблице 5 приведены результаты измерений удельных емкостей для анодов из обоих порошков в 18%-ной H_2SO_4 при различных ППАН-напряжениях:

15

Таблица 5						
Электролит	Порошок А			Порошок Б		
ППАН	0 в	2 В	4 В	0 в	2 В	4 В
Измер. емкость, мкФ	346	346	346	1261	349	341
Удел. емкость, мкФВ/г	192222	192222	192222	700556	193889	189444
Измер.ток утечки, мкА	1,1			1,3		
Удел. ток утечки, нА/мкФВ	0,08	0,08	0,08	0,03	0,09	0,10

20

Пример 4

В соответствии с примером 1 получают ниобиевые порошки с разным содержанием ванадия (смотри таблицу 6 ниже, порошки от 2 до 6). Из этих порошков и из одного порошка, полученного согласно DE 19831280 A1, изготавливают аноды, спекают при 1150°C

25

и в заключение формуют при 40 В. В таблице 6 приведены результаты измерения емкостей анодов, изготовленных из всех шести порошков, которые проводят без приложения или при приложении ППАН-напряжения в 2 В.

30

Таблица 6						
	1	2	3	4	5	6
O млн. долей	13800	12000	15100	14800	15300	13200
N млн. долей	<300	<300	<300	<300	<300	<300
H млн. долей	225	189	315	237	262	201
C млн. долей	36	25	29	35	28	31
$\Sigma(\text{Fe, Cr, Ni})$ млн. долей	9	7	9	6	8	8
Mg млн. долей	135	195	94	130	160	155
V млн. долей	<1	77	298	371	644	942
BET-поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	4,01	3,39	4,36	4,11	4,21	3,53
Измер. емкость, мкФ, без ППАН	680	400	214	206	209	198
Измер. емкость, мкФ, с ППАН	214	194	205	200	207	198
Удел. емкость, мкФВ/г	119450	107780	113890	111100	115000	110000
Измер.ток утечки, мкА	4,4	4,2	4,3	4,7	4,1	4,0
Удел. ток утечки, мкА/г	62	58	61	65	57	56

35

40

Формула изобретения

45

1. Конденсатор с анодом на основе ниобия и запирающим слоем на основе пятиоксида ниобия, содержащий ванадий, как минимум, в запирающем слое.

2. Конденсатор по п.1, с содержанием ванадия от 10 до 100000 массовых млн. долей.

3. Конденсатор по п.2, с содержанием ванадия от 500 до 10000 массовых млн. долей.

4. Конденсатор по одному из пп.1-3, причем анод состоит из металлического ниобия, недоокиси ниобия, нитрида ниобия и/или оксинитрида ниобия.

50

5. Конденсатор по одному из пп.1-3, причем анод состоит из ниобий-танталового сплава.

6. Конденсатор по п.4, причем анод состоит из ниобиевой сердцевины и слоя недоокиси.

7. Конденсатор по одному из пп.1, 6, причем анод содержит от 10 до 100000 массовых

млн. долей ванадия.

8. Конденсатор по п.7, причем анод содержит от 500 до 10000 массовых млн. долей ванадия.

5 9. Конденсатор по одному из пп.1, 6, причем запирающий слой содержит от 10 до 10000 массовых млн. долей ванадия в пересчете на общую массу анода.

10

15

20

25

30

35

40

45

50