

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105033283 A

(43) 申请公布日 2015.11.11

(21) 申请号 201510310262.2

B22F 1/00(2006.01)

(22) 申请日 1999.05.05

(30) 优先权数据

19831280.6 1998.07.13 DE

09/073488 1998.05.06 US

(62) 分案原申请数据

99808374.7 1999.05.05

(71) 申请人 H.C. 施塔克公司

地址 美国麻萨诸塞州

申请人 H.C. 施塔克股份有限公司

(72) 发明人 L.N. 舍克特尔 T.B. 特里普

L.L. 拉宁 K. 赖歇特 O. 托马斯

J. 维雷格

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 林森

(51) Int. Cl.

B22F 9/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书22页 附图18页

(54) 发明名称

用气态镁还原有关氧化物制备的金属粉末

(57) 摘要

通过将金属氧化物与优选为碱土金属的气态还原剂接触,直到几乎完成还原反应,然后通过浸提、进一步脱氧和烧结来制备含有或不含有选自Ta、Nb、Ti、Mo、W、V、Zr和Hf的一种或多种金属的Ta和/或Nb微细金属粉末,如此制备的粉末可被烧结成电容器阳极形式,并且可进行加工,用于其它用途。

1. 呈聚集初级粒子形态并且粒径为 100 – 1000 nm 的铌粉, 其中通过 Master 分粒机进行测定, 聚集物的颗粒尺寸对应于 D10 = 3 – 80 μm, D50 = 20 – 250 μm, D90 = 30 – 400 μm。
2. 根据权利要求 1 的铌粉, 其中, 基于总的金属含量, 该铌粉是仅含有最高为 40 原子% 的 Ta, 或者是含有最高为 40 原子% 的 Ta 和选自 Ti、Mo、W、Hf、V 和 Zr 的一种或多种金属。
3. 根据权利要求 2 的铌粉, 其中其它金属的含量至少为 2 原子%。
4. 根据权利要求 2 的铌粉, 其中其它金属的含量至少为 3.5 原子%。
5. 根据权利要求 2 的铌粉, 其中其它金属的含量至少为 5 原子%。
6. 根据权利要求 2 的铌粉, 其中其它金属的含量至少为 10 原子%。
7. 根据权利要求 2–6 中任一项的铌粉, 其中其它金属的含量最高为 34 原子%。
8. 根据权利要求 2–6 中任一项的铌粉, 其含有钽作为其它金属。
9. 根据权利要求 1–6 中任一项的铌粉, 其粉末形态是直径为 100 – 1500 nm、聚集的、球形的初级粒子。
10. 根据权利要求 1–6 中任一项的铌粉, 其 BET 表面和合金密度的乘积为 8 – 250 (m²/g) × (g/cm³)。
11. 根据权利要求 1–6 中任一项的铌粉, 其中 Scott 密度与合金密度的比率为 1.5–2.3 (g/inch³) / (g/cm³)。
12. 根据权利要求 9 的铌粉, 其中根据 Master 分粒机测定的聚集颗粒尺寸 D50 值为 20 – 300 μm。
13. 根据权利要求 1–6 中任一项的铌粉, 其中氧含量为 2500 – 4500 ppm/m² BET 表面, 氮含量最高为 10,000 ppm, 碳含量最高为 150 ppm, 并且杂质金属的总含量小于 500 ppm。
14. 根据权利要求 1–6 中任一项的铌粉, 其中, 在 1100°C 下烧结和在 40V 下成形以后, 该粉末的比电容器电容为 80,000–250,000 μFV/g, 比漏泄电流密度小于 2 nA/ μFV。
15. 根据权利要求 1–6 中任一项的铌粉, 其中, 在 1250°C 下烧结和在 40V 下成形以后, 该粉末的比电容器电容为 30,000 – 80,000 μFV/g, 比漏泄电流密度小于 1 nA/ μFV。
16. 一种通过烧结权利要求 1–15 中任一项的粉末并阳极化而制备的电容器阳极。
17. 一种含有权利要求 16 的阳极的电容器。
18. 权利要求 17 的电容器, 其作为一种固体电解质电容器。
19. 一种经烧结和成形制备的铌 – 钽合金粉末, 其中该合金粉末能达到比电容和粉末的 BET 表面的比大于 65,000 (μFV/g) / (m²/g)。
20. 根据权利要求 19 的经烧结和成形制备的铌 – 钽合金粉末, 其中该合金粉末能达到比电容和粉末的 BET 表面的比大于 70,000 (μFV/g) / (m²/g)。

用气态镁还原有关氧化物制备的金属粉末

[0001] 本申请是申请日为 1999 年 5 月 5 日的发明创造名称为“用气态镁还原有关氧化物制备的金属粉末”的中国专利申请（国家申请号为 No. 200610100397.7，国际申请号为 PCT/US99/09772）的分案申请。

[0002] 发明领域和背景

[0003] 本发明涉及通过用气态活性金属例如气态形式的 Mg、Ca 以及其它元素和化合物还原物质，还原相应的金属氧化物，来制备钽、铌和其它金属粉末以及它们的合金。

[0004] 钽和铌是在游离状态下难以进行分离的同一族金属，这是因为它们的化合物很稳定，特别是它们的一些氧化物。回顾过去研究的制备钽的方法将足以阐明这些金属的典型制备方法的历史。二十世纪初，通过用钠还原复盐七氟钽钾 (K_2TaF_7)，在德国首次以商业规模制备钽金属粉末。将小块钠和含钽盐混合并封装在一根钢管中。用一盏环焰灯加热该钢管的顶部，着火后，还原反应沿管子向下迅速进行。冷却该反应混合物，并且用凿子取出由钽金属粉末、未反应的 K_2TaF_7 和钠以及其它反应产物组成的固体物。压碎该混合物，然后用稀酸进行浸提，将钽从这些组分中分离出来。虽然该方法难以控制，十分危险，所制备的粉末粗糙并且已被污染，但是却为后来高纯度钽的主要制备方法指明了方向。

[0005] 二十世纪三十年代，美国开始了钽金属的商业制备。在一个钢瓶中，于 700°C 下电解一种含有氧化钽 (Ta_2O_5) 的 K_2TaF_7 熔融混合物。当还原反应结束时，冷却该体系并且从电解槽中取出固体物，然后进行压碎和浸提，以使粗钽粉从与其它反应产物中分离出来。该树枝状粉末不适合于直接应用在电容器中。

[0006] 二十世纪五十年代后期，Hellier 和 Martin 发展了制备钽的现代化方法 (Hellier, E. G. 和 Martin, G. L., 美国专利 2950185, 1960)。按照 Hellier 和 Martin 的方法，以及后来所描述的成百上千种装置或变化，在一个搅拌反应器中用熔融钠来还原一种 K_2TaF_7 和通常为 NaCl 的稀释盐的熔融混合物。利用该体系可以控制重要反应变量，例如反应温度、反应速率以及反应组成。许多年后，该方法得到了改进，并且可以制备表面积超过 $20,000\text{cm}^2/\text{g}$ 的高质量粉末，材料的表面积范围一般为 $5000\text{--}8000\text{cm}^2/\text{g}$ 。该制备方法仍然需要从瓶中取出固体反应产物，通过浸提从盐中分离出钽粉末，并且进行象烧结这样的处理，以改善物理性能。同样，也用镁对大多数电容器级钽粉末进行脱氧，以减少氧含量 (Albrecht, W. W., Hoppe, H., Papp, V. 和 Wolf, R., 美国专利 4537641, 1985)。如今也已经知道将初级颗粒预烧结成次级颗粒形式，并且掺入某些物质来增大电容（例如 P、N、Si 和 C）。

[0007] 尽管根据 Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry, 5th Edition, Volume A 26, p. 80, 1993, 可用钠还原 K_2TaF_7 来工业制备高性能、高质量钽粉末，并且用于电容器的钽消耗量已经达到了全世界钽年产量约 1000 吨的 50%，但是即使铌的原料基础远大于钽，并且关于粉末制备和电容器生产方法的出版物同时提及了铌和钽，在电容器中也基本上未采用过铌。

[0008] 将上述方法应用于铌的一些困难如下：

[0009] 虽然在 Hellier 和 Martin (美国专利 2,950,185) 中所列的制备方法类型，即在一种盐熔化物中用钠还原七氟钽钾的方法，原则上可用于由七氟铌钾制备高纯度铌粉末，

但是在实践中不可行。一部分原因是难以沉淀相应的七氟铌盐，另一部分原因是由于这些盐的侵蚀反应性和腐蚀性能，因此通过上述方法制得的铌非常不纯。此外，氧化铌通常是不稳定的。请参见例如，N. F. Jackson 等人，电组分科学与技术 (Electrocomponent Science&Technology)，Vol. 1, pp. 27-37 (1974)。

[0010] 因此，铌仅被非常少量地用在电容器工业中，并且主要被用在质量要求较低的地方。

[0011] 但是氧化铌的介电常数大约是类似氧化钽层的 1.5 倍，在考虑稳定性和其它因素的条件下，原则上铌电容器的电容应更大。

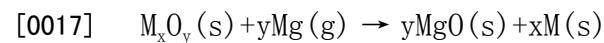
[0012] 就钽自身而言，虽然 K_2TaF_7/Na 还原方法是成功的，但是该方法仍然存在许多缺点。

[0013] 上述方法是一种以体系中存在固有的条件可变性的分批法；因此，难以保持逐批的一致性。后还原加工（机械和湿法冶金分离，过滤）复杂，需要相当多的人力和资金，并且耗时长。大量含有氟化物和氯化物的反应产物的处置也是一个问题。最重要地是，该方法已经发展至成熟阶段，在制备的钽粉性能方面的重大改进前景很有限。

[0014] 这些年来，为了研究将钽和包括铌化合物在内的类似金属化合物还原成金属态的替代方法，进行了大量的尝试 (Miller, G. L. “钽和铌”，伦敦, 1959, pp. 188-94 ;Marden, J. W. 和 Rich, M. H. , 美国专利 1728941, 1927 ; 和 Gardner, D. , 美国专利 2516863, 1946 ; Hurd, 美国专利 4687632). 上述方法所采用的是例如钙、镁和铝这样的活性金属而不是钠，并且所采用的是例如五氧化二钽和氯化钽这样的原料。从下列表 1 可看出，负吉布斯自由能变化表明用镁将钽、铌和其它金属氧化物还原成金属态的反应是可行的；反应速率和反应方法确定了这种方法可被用于在商业规模上制备高质量粉末。迄今为止，这些方法还没有一种被较大商业化，因为它们没有制备出高质量粉末。显而易见，过去这些方法失败的原因在于，它们是通过混合还原剂与金属氧化物来进行还原反应。反应是在与熔融还原剂接触，并且是在不能控制高度放热反应温度的条件下进行的。因此，不能控制产物的形态和残留还原金属的含量。

[0015] 表 1

[0016] 用镁还原金属氧化物的吉布斯自由能变化



[0018]

温度, ℃	吉布斯自由能变化 (千卡/摩尔氧化物)					
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	V ₂ O ₃	ZrO ₂	WO ₂
200	-219	-254	-58	-133	-22	-143
400	-215	-249	-56	-130	-21	-141
600	-210	-244	-55	-126	-20	-139
800	-202	-237	-52	-122	-18	-137
1000	-195	-229	-50	-116	-15	-134
1200	-186	-221	-47	-111	-13	-131
1400	-178	-212	-45	-106	-11	-128

[0019] 用镁来使钽金属脱氧或降低钽金属的氧含量是众所周知的。这种方法包括将金属粉末与2-3%的镁混合，并进行加热来完成还原过程。在加热过程中镁是熔融态的。在这种情况下的目的在于去除1000-3000ppm氧，并且只生成低浓度的MgO。但是，当更大量的氧化钽被还原时，则生成大量的氧化镁。在温度控制较差的条件下，所得到的镁、氧化钽和氧化镁的混合物可形成难以从钽金属中分离掉的钽-镁-氧复合物。

[0020] 本发明的一个主要目的在于提供一种制备高性能、电容器级钽和铌粉末的新方法，该方法消除了传统的双盐还原和后加工的一种或多种问题，优选消除了所有问题。

[0021] 本发明进一步的目的在于使连续制备方法成为可能。

[0022] 本发明进一步的目的在于提供改良的金属形态。

[0023] 本发明的另一目的在于提供电容器级质量和形态的铌/钽合金粉末。

发明内容

[0024] 我们已经发现，当大量金属氧化物，例如Ta₂O₅、Nb₂O₅和其低价氧化物，基本上或优选完全被气态形式的镁还原时，可消除现有技术的问题。所述氧化物源应基本上或优选完全为固体。所提供的氧化物为多孔固体形式，其中具有气态还原剂的很多进出通道。

[0025] 通过本发明可有效制备的单一或多种（共制备）金属为Ta、Nb和Ta/Nb合金，它们单独的任何一种或进一步包括添加的或共制备的Ti、Mo、V、W、Hf和/或Zr。这些金属也可以在制备过程中或制备之后混合或熔合，和/或形成这些金属的有用的化合物。这些金属的各种稳定的和不稳定的氧化物形式可被用作源。可以由熔合氧化物前体来制备金属合金，例如通过共沉淀该氧化物的合适前体来制备。

[0026] 下面列出了一些还原剂的蒸汽压：

[0027]

温度 (℃)	铝压力 (大气压)
2,000	$53. \times 10^{-2}$
2,100	1.0×10^{-1}

2,200	1.9×10^{-1}
2,300	3.3×10^{-1}
2,400	5.6×10^{-1}
2,500	9.0×10^{-1}
2,600	1.4

[0028]

温度 (°C)	镁压力 (大气压)
800	4.7×10^{-2}
850	8.9×10^{-2}
900	1.6×10^{-1}
950	2.7×10^{-1}
1000	4.8×10^{-1}
1050	7.2×10^{-1}
1100	1.1

[0029]

温度 (°C)	钙压力 (大气压)
1,000	1.7×10^{-2}
1,100	5.1×10^{-2}
1,200	1.3×10^{-1}
1,300	2.9×10^{-1}
1,400	6.0×10^{-1}
1,500	1.1

[0030]

温度 (°C)	锂压力 (大气压)
1,000	5.1×10^{-2}

1, 100	1.4×10^{-1}
1, 200	3.8×10^{-1}
1, 300	7.2×10^{-1}
1, 400	1. 4

[0031] 根据所采用的还原剂,还原温度有较大改变。(Ta, Nb) 氧化物的还原温度范围为:

[0032] $Mg_{(gas)}$ -800-1, 100 °C, $Al_{(gas)}$ -1, 100-1, 500 °C, $Li_{(gas)}$ -1, 000-1, 400 °C, $Ba_{(gas)}$ -1, 300-1, 900 °C.

[0033] 在有效还原范围内,通过改变温度和其它加工条件,可以还原制备不同物理性能和形态各异的金属粉末.

[0034] 本发明的一个实施方案包括:第一步骤是还原所选金属的氧化物源,基本上释放金属量的 80-100% (按重量计),作为初级粉末颗粒;然后是浸提或湿法冶金的其它步骤,以从残留还原剂氧化物和该还原反应的其它副产物中,以及从残留的浓缩还原剂(任选地)中分离出金属;接着是在反应物浓度比第一步总还原步骤(及熔融态还原剂以更好的耐受度)的浓度更低的条件下,进行一步或多步脱氧步骤;然后可根据需要进行进一步分离.

[0035] 本发明的第一实施方案提供了一种用于制备上述金属粉末的一步还原法,包括步骤为:

[0036] (a) 提供金属的一种氧化物或混合氧化物,该氧化物自身为气体可以穿过的形态,

[0037] (b) 在该氧化物外产生一种气态还原剂,并且在较高温度下将该气体通过该氧化物,

[0038] (c) 所选择的反应物、氧化物孔率以及该还原反应的温度和时间要基本上可完成上述氧化物的还原反应,以释放其中的金属部分,在反应中所形成的该还原剂的残留氧化物可被轻易除去.

[0039] 因此用一种基本上避免使用熔融态还原剂来制备金属或合金粉末的方法,形成了一种高表面积可流动的金属粉末.

[0040] 在第一实施方案的还原法中,所使用的还原剂优选为 Mg、Ca 和 / 或它们的氢化物. 特别优选 Mg.

[0041] 优选制备 Nb 和 / 或 Ta 金属,任选二者相互熔合和 / 或与选自 Ti、Mo、W、Hf、V 和 Zr 的掺杂元素熔合.

[0042] 本发明的第二实施方案提供了一种两步还原法,包括步骤为:

[0043] (a) 提供金属的一种氧化物或混合氧化物,该氧化物为气体可以穿过的形态,

[0044] (b) 在较高温度下,以部分还原该氧化物的方式,将含有氢气的气体单独或与气态稀释剂一起通过该氧化物,

[0045] (c) 选择氧化物孔率、还原反应的温度和时间,以除去至少该氧化物中所含氧的 20%,得到一种低价氧化物,

[0046] (d) 用还原金属和 / 或一种或多种还原金属的氢化物,来还原上述低价氧化物,从

而基本上完全还原氧化物,释放出其中的金属部分.

[0047] 优选所述还原金属和 / 或金属氢化物是以气态形式与低价氧化物接触.

[0048] 在第二实施方案的第二个还原步骤中,优选的还原金属为 Mg 和 / 或 Ca 和 / 或它们的氢化物. 特别优选 Mg.

[0049] 优选还原温度(对 Mg 而言)为 850°C 至常规沸点(1150°C).

[0050] 特别是,本发明的方法(两个实施方案)已经被发展至提供电容器级钽、铌、钽铌合金粉末和 Ta/Nb 材料,或者是用于相同纯度和 / 或形态需要的应用中. 通过利用本发明制备的电容器级铌,部分弥补了现有技术水平的最大差距,并且一部分钽工艺也因此而增强. 所有情况下,在还原反应制备钽 / 铌的过程中或者在制备之后,可通过熔合或掺合其它物质来增强钽和 / 或铌. 对这些粉末的要求之一是要求近似球形的初级颗粒的高比表面预烧结聚集结构,这些颗粒经压制和烧结后,形成一种具有相互连接的、直径逐渐变窄的孔道体系的内在多孔物,使形成的用于阳极化的电解质和用于锰化(manganization)的硝酸锰溶液 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ 很容易进入.

[0051] 至少在最初的还原相中用气态还原剂还原氧化物,可轻易控制还原温度,避免过度预烧结. 此外,与采用液体还原金属的现有技术方法相比,采用气态还原金属的受控还原反应不会因还原金属掺入到被还原金属晶格中而污染被还原金属. 已经发现这种污染主要发生在(以 Nb 为例)由 Nb_2O_5 至 NbO_2 的最初还原过程中. 这最初似乎出人意料,因为二氧化铌(NbO_2)所含的氧只比五氧化铌($\text{NbO}_{2.5}$)少 20%. 追究这种作用是由于低价氧化物形成的晶体晶格比五氧化物密得多. $\text{NbO}_{2.5}$ 的密度为 4.47 g/cm^3 , 而 NbO_2 的密度为 7.28 g/cm^3 , 即除去仅仅 20% 的氧,就可使密度增加 1.6 倍. 考虑到铌和氧的不同原子量,将 $\text{NbO}_{2.5}$ 还原至 NbO_2 可使体积减小 42%. 因此,申请人认为(不限制本发明的范围),本发明的作用可被解释为在五氧化物的还原过程中,与氧化物接触的镁可以相对较容易地扩散到点阵中,并且具有高活性,但是镁在低价氧化物点阵中的活动性明显降低. 因此,在低价氧化物的还原过程中,镁基本上保留在表面上并且容易与洗涤酸发生反应.

[0052] 这甚至适合于采用气态镁的受控还原反应的情况. 显而易见,在这种情况下,在最初还原至低价氧化物的过程中,也是只在氧化物表面发生还原反应,在还原过程中形成的氧化镁不进入氧化物或低价氧化物粉末内. 采用镁气的还原过程中的优选温度为 900–1100°C, 特别优选为 900–1000°C.

[0053] 在除去至少 20% 的氧之后,可将温度增加至最高为 1200°C, 以改善预烧结.

[0054] 用氢气还原五氧化物可制备一种已经被烧结成具有稳定烧结桥的烧结块的低价氧化物,并且该低价氧化物具有被用作电容器材料的有利结构.

[0055] 温度越低,则需要还原时间越长. 此外,通过选择还原温度和还原时间,可按预定方式调节所制备的金属粉末的烧结程度. 优选反应器衬由钼片或衬有不被氢气还原的陶瓷,以防止污染.

[0056] 此外,可选择还原时间和还原温度,以从五氧化物中除去至少 20% 的氧. 还原程度更高是无害的. 但是,在可操作的时间范围内和在可接受的温度下,所减少的氧一般不可能超过 60%.

[0057] 还原程度达到 20% 或更高之后,就产生了低价氧化物. 根据本方法实施方案,优选在 1000°C 上将该还原产物维持(退火)一段时间,最优选为大约 60–360 分钟. 这样似乎

可以形成并稳定新的、密集的晶体结构。因为还原速率随还原程度而降低非常大，因此，在氢气存在并且在还原温度下加热低价氧化物是很必要的，任选稍微降低温度。通常在温度为1100–1500°C的范围内，足够的还原和退火时间为2–6小时。此外，用氢气还原具有下列优点，即，使那些对于电容器应用而言是很严格的杂质，例如F、Cl和C，降低至小于10ppm，优选小于2ppm。

[0058] 接着在还原装置中将低价氧化物冷却至室温(<100°C)，然后将该低价氧化物与磨细的还原金属或金属氢化物粉末混合，并且在惰性气体下将该混合物加热至第二步的还原温度。优选还原金属或金属氢化物的用量为酸性土金属低价氧化物的残留氧的化学计量，最优选用量稍微大于化学计量。

[0059] 一种特别优选的操作步骤包括：在第一步中采用一台搅拌床，并且不经中间冷却，加入还原金属或金属氢化物，在相同的反应器中进行第二步。如果用镁作为还原金属，那么优选以镁气形式加入镁，因为按这种方式可轻易控制形成金属粉末的反应。

[0060] 无论是根据一步还原方法还是根据两步还原方法还原至金属后，冷却金属，接着在逐渐增加氧含量的条件下，将惰性气体通入该反应器，以钝化金属粉末。按照本领域已知的方式，通过酸洗来除去还原金属的氧化物。

[0061] 优选所采用的钽和铌的五氧化物为磨细的粉末。五氧化物粉末的初级粒径应大约为所需制备的金属粉末的初级粒径的2–3倍。五氧化物颗粒优选由平均粒径为20–1000μm的自由流动的烧结组合物，特别优选的更小范围为50–300μm的最优选粒径组成。

[0062] 用气态还原剂还原氧化铌的反应可在一台搅拌床或固定床中进行，例如回转炉、流化床、架窑(rack kiln)或在滑板窑中进行。如果使用固定床，床的深度应不超过5–15cm，这样还原气体才能穿透该床。如果所采用的填料床是从下端通入气体，则床的深度有可能更大。对于钽而言，优选的装置选择参照图1–4，被描述在以下的实施例2和实施例2和3之间的段落中。

[0063] 本发明特别优选的铌粉形态是初级颗粒尺寸为100–1000nm的烧结初级颗粒，其中通过Master分粒机(ASTM-B822)测量，烧结块的颗粒尺寸分布为：D10 = 3–80μm，特别优选为3–7μm，D50 = 20–250μm，特别优选为70–250μm，最优选为130–180μm，并且D90 = 30–400μm，特别优选为230–400μm，最优选为280–350μm。本发明的粉末具有显著的流动性能和压制强度，这决定了它们可制备电容器的加工性能。上述烧结块的特性在于稳定的烧结桥，它确保了在加工成电容器之后的合适孔率。

[0064] 优选每平方米表面本发明铌粉的氧含量为2500–4500PPm，或者是氧含量较低，氮含量最高为10,000ppm，碳含量最高为150ppm，并且不考虑最大含量为350ppm的其它合金金属含量，其中，金属含量主要是还原金属或加氢催化剂金属的含量。其它金属的总含量不超过100ppm。F、Cl和S的总含量小于10ppm。

[0065] 在钝化和经粒径为400μm的筛进行筛分之后，立即用本发明优选的铌粉来制备电容器。在压制密度为3.5g/cm³和1100°C下进行烧结，并且在40V下成形以后，这些电容器的比电容为80,000–250,000μFV/g(在磷酸中进行测量)，比漏泄电流密度小于2nA/μFV。在1150°C下进行烧结并且在40V下成形以后，比电容为40,000–150,000μFV/g，比漏泄电流密度小于1nA/μFV。在1250°C下进行烧结并且在40V下成形以后，所得电容器的比

电容为 30,000–80,000 $\mu\text{FV/g}$ (在磷酸中进行测量), 比漏泄电流密度小于 1hA/ μFV .

[0066] 本发明优选的铌粉的 BET 比表面为 $1.5\text{--}30\text{m}^2/\text{g}$, 优选为 $2\text{--}10\text{m}^2/\text{g}$.

[0067] 出人意料地是, 已经发现, 与由纯 Nb 和纯 Ta 制备的电容器或者是简单线性插入的合金的预期值相比, 由 Nb/Ta 合金粉末制备的电容器的比电容更高. 具有相同表面积的烧结 Nb 粉正极和烧结 Ta 粉正极的电容器的电容 (μFV) 大致相等. 这是因为在阳极化过程中, 所形成的每伏特 (阳极化电压) 氧化物层的较大厚度补偿了绝缘氧化铌层的较高介电常数 (41, 与氧化钽的 26 相比较). Nb 的每伏特氧化物层厚度大约为在 Ta 上所形成的氧化物层厚度的两倍 (Ta 大约为 1.8nm/V , Nb 大约为 3.75nm/V). 本发明合金粉电容器的表面相关电容 ($\mu\text{FV/m}^2$) 约比由 Nb 粉电容器和 Ta 粉电容器的线性插入所得到的预期值最多高 1.5–1.7 倍. 这似乎表明本发明合金粉的每伏特阳极化电压的氧化物层厚度接近于 Ta, 但是氧化物层的介电常数接近于 Nb. 上述合金出人意料的高电容, 可能是因为合金组分的氧化物结构形态不同于纯 Nb 粉表面上的氧化物结构. 事实上, 初步测量已经证实了 15 原子% Ta–85 原子% Nb 合金的氧化物层增长量大约为 2.75nm/V .

[0068] 本发明相应地进一步包括一种用于制备电解电容器的合金粉末, 其中, 该合金粉主要由铌组成, 并且基于 Nb 和 Ta 的总含量, 含有含量最高为 40 原子% 的钽. 本发明的合金粉末将意味着次要量的 Ta 组分将以超过铌金属普通杂质的含量存在, 例如含量按重量计大于 0.2% (2000ppm, 对应于 2 原子% Ta).

[0069] 优选地是, 基于 Nb 和 Ta 的总含量, Ta 的含量至少为 2 原子%, 特别优选至少为 5 原子%, 最优选至少为 12 原子%

[0070] 优选本发明合金粉中的钽含量小于 34 原子%. 电容增大效应随 Nb 对于 Ta 的原子比率增大而逐渐增加, 直到该比率大约为 3. 基于 Nb 和 Ta 的总含量, 钽含量高于 25 原子% 时, 该效应只略微增大.

[0071] 优选本发明合金粉的 BET 表面乘以合金密度为 $8\text{--}250(\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g/cm}^3)$, 特别优选为 $15\text{--}80(\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g/cm}^3)$. 合金物质的密度可由 Nb 和 Ta 各自的原子比率乘以 Nb 和 Ta 各自的密度计算得到.

[0072] 加入合金元素的电容增大效应不局限于具有聚集球形颗粒结构的粉末. 因而本发明合金粉末的形态可以是优选 BET 表面乘以密度为 $8\text{--}45(\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g/cm}^3)$ 的聚集片.

[0073] 特别优选合金粉是 BET 表面乘以密度为 $15\text{--}60(\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g/cm}^3)$ 的基本上为球形初级颗粒的聚集物. 初级合金粉 (颗粒) 的平均直径为 $100\text{--}1500\text{nm}$, 优选为 $100\text{--}300\text{nm}$. 优选在两个方向上初级颗粒直径与平均直径的偏差小于 2.

[0074] 用 ASTM-B 822 (Master 分粒机) 进行测量, 烧结粉具有与上面所公开的铌粉相同的平均颗粒尺寸.

[0075] 特别优选合金粉的 Scott 密度与合金密度的比率为 $1.5\text{--}3(\text{g/inch}^3)/(\text{g/cm}^3)$.

[0076] 可利用本领域中已知的用于制备电容器级钽粉的任何一种制备方法, 只要所使用的前体为一种融成合金的前体而不是只含有钽的前体, 并且所包含的铌和钽的原子比率接近于金属粉末合金中所需的 Nb 和 Ta 的原子比率.

[0077] 有用的合金前体可通过从含有水溶性 Nb- 和 Ta- 化合物的水溶液中, 例如 (Nb, Ta)- 化合物的共沉淀来得到, 例如通过加入氨水, 从六氟复合物的水溶液中共沉淀出 (Nb, Ta)- 水合氧化物, 然后将该水合氧化物煅烧成氧化物.

[0078] 片状粉末的制备包括：用电子束熔化一种高纯钽氧化物和铌氧化物的混合物，还原上述熔融铸块，在较高温度下对该铸块加氢，粉碎该脆性合金，对合金粉进行脱氢处理并且使之形成薄片。上述薄片然后在一种还原金属例如Mg的存在下，任选掺入P和/或N，加热至1100–1400°C烧结。这种“来自铸块”粉末的制备方法一般已从用于制备钽片状粉末的US-A 4,740,238和用于制备铌片状粉末的WO 98/19811中得知的。

[0079] 特别优选的具有烧结球形颗粒形态的Nb-Ta合金粉是通过用这里所述气态还原剂还原混合(Nb, Ta)-氧化物来制备的。

[0080] 制备的金属粉适用于电子电容器及其它用途，包括例如制备复合电-光、超导以及其它金属和陶瓷化合物，例如PMN结构及高温型金属和氧化物。

[0081] 本发明包括上述粉末，制备该粉末的方法，由该粉末制备的某些衍生产物，以及制备这些衍生产物的方法。

[0082] 电容器用途可结合其它已知的电容器制备技术，例如掺入试剂来抑制烧结致密化，或者增强成品的电容、漏泄和击穿电压。

[0083] 本发明在各种应用领域中取得了若干显著的突破。

[0084] 首先，现在基本上降低了众所周知的用于制备计算机/电信级固体电解质、小尺寸电容器（每单位体积的高电容，并具有稳定性能特征）的高性能钽粉的制备成本、复杂性和时间。

[0085] 其次，在某些应用中可用其它活性金属—特别是Nb和合金，例如Ta-Nb、Ta-Ti、和Nb-Ti，取代电容器中的Ta，以降低成本，或者以其更高性能取代很大的A1产品市场，特别是使利用更小尺寸获得相同电容和采用固体电解质成为可能。商业上的铝电解电容器采用的是湿电解质体系。

[0086] 从下列结合附图的优选实施方案的详细描述中，明显可见本发明其它目的、特点和优点。

附图说明

[0087] 图1–4列出了实施本发明的操作体系的草图轮廓；

[0088] 图5A–12C是根据本发明制备的粉末的扫描电子显微镜照片(SEMs)，包括一些现有技术水平的SEMs或者不是根据本发明制备的金属粉的对比实例的SEMs；

[0089] 图13和14是阐述粉末和衍生物的不同用途的流程图；和

[0090] 图15是一张表示用作电容器的一种成品（多种电容器用途之一）的简图；

[0091] 图16是Ta-Nb合金粉末的电容和表面积相对于合金组成的曲线。

具体实施方式

[0092] 实施例1(对比例)

[0093] 将Ta₂O₅和镁装入钽盘中，并且盖上钽箔。镁的化学计量为完全还原氧化钽所需计量的109%。在氩气气氛中，于1000°C下加热上述混合物6小时。在还原过程中不搅拌该混合物。冷却后，通过连续加入氧气来钝化产物。经还原后得到一种难以破裂的黑色海绵状物质。用稀无机酸浸提该产物以除去氧化镁，并进行干燥和筛分。粗物质(+40目)的产率高达25%。+40和-40部分中各种杂质的含量(以%或ppm计)和表面积(SA, cm²/g)列

于下列表 1.1 中. 镁和氧的含量较高. 由于粗物质的百分比较大, 并且产物的质量较差, 因此它不适合于用在电容器中.

[0094] 表 1.1

[0095]

	O %	N ppm	C ppm	S ppm	Na ppm	K ppm	Mg ppm	SA cm ² /g
--	--------	----------	----------	----------	-----------	----------	-----------	--------------------------

[0096]

+40 mesh	7.6	840	21	<5	<1	<10	>7000	17,000
- 40 mesh	4.7	413	57	<5	<5	<10	>7000	35,000

[0097] 实施例 2

[0098] 参照图 1, 将 200g 五氧化二钽床料 (3) 放在多孔钽板 4 上, 该钽板悬挂在钽舟内的镁金属片 (5) 之上. 用钽盖覆盖容器, 并且将其放入一个密封瓶中, 通过喷嘴 (6) 将氩气 (Ar) 通入该瓶的密封部分. 在氩 / 镁气氛中, 利用完全与氧化物床分离的固体镁片床 (5) 加热上述舟皿, 并且在 1000°C 下保持 6 小时. 冷却至室温后, 通过将分别含有 2、4、8 和 15 英寸 (Hg, 分压) O₂(g) 的氢气 - 氧气混合物通入炉中, 来钝化上述产物混合物. 各种混合物分别与粉末接触 30 分钟. 用空气进行最后钝化的保留时间为 60 分钟.

[0099] 用稀硫酸进行浸提, 分离掉钽粉中的氧化镁, 然后用高纯水进行漂洗, 除去酸的残余物. 产物为一种自由流动的粉末. 在放大倍数分别为 15, 700, 30, 900 和 60, 300 的扫描电子显微镜照片 (SEMs) 图 5A、5B 和 5C 中列出了该产物的样品 (称作 Ta GR-2D), 其中, 上述照片是在电子显微镜中于 15KV 下进行操作拍摄得到的. 图 5D 和 5E 给出的对比照片是用钠还原法制备的钽粉的 70,000 倍 (x) SEMs. 图 5A、5B 和 5C 的钽粉的性能列于下列表 2.1 中.

[0100] 表 2.1

[0101]

所含化学元素的含量 (ppm)										表面积 (cm ² /g)
O	N	C	Cr	Fe	Ni	Na	K	Ca	Si	
12,900	126	75	<5	23	<5	<1	<10	<2	<8	37,600

[0102] 氧浓度与表面积的比率只与表面氧一致, 表明氧化钽被完全还原.

[0103] 图 1 中所列的反应器 (并且在实施例 2 中进行了讨论) 的替换形式被列于图 2-4 中. 图 2 列出了一个闪蒸反应器 20, 它具有一根四周缠绕着加热器 24 的垂直管, 金属氧化物的原料源 25, 还原剂 (例如 Mg) 蒸汽源 26 (混合在氩气中), 氩气出口 26', 以及金属和还原剂氧化物的收集器 28. 装有阀 V1 和 V2. 氧化物颗粒沿着管落下, 并且进行闪蒸还原. 图 3 列出了一个回转炉 30, 它具有一根斜式旋管 32, 加热器 34, 氧化物进料漏斗 35, 气源 (还原剂和稀释剂, 例如氢气) 36 和出口 36', 以及金属和还原剂氧化物的收集器 38. 图 4 列出

了一种多床炉 40, 它具有一个含有旋转盘 43 和多槽叶片 43' 的甑 42, 加热器 44, 氧化物源 45, 气体源 46 和出口 46', 以及收集器 48. 也可采用其它形式的反应器, 例如惯用的本身是流化床炉的反应器或者 Contop, KIVCET 型反应器.

[0104] 实施例 3

[0105] 通过将粉末与 2W/W% Mg 混合, 并且在氩气气氛中于 850°C 下加熟 2 小时, 来使按照实施例 2 的步骤制备的表面积为 57,000cm²/g 的钽粉脱氧. 在该脱氧步骤中无需分离还原剂源和氧化物. 冷却脱氧后的粉末, 然后进行钝化、浸提和干燥. 该脱氧(成品)粉末的一张 SEM(100,000x) 列于图 7A, 用钠还原得到的成品粉末的一张 SEM(70,000x) 列于图 7B. 它们的形态差异是很明显的. 通过加入适量 NH₄H₂PO₄ 来掺入 100ppm P 后, 在压制密度为 5.0g/cc 的条件下, 将粉末压成重 0.14g 的薄片. 进一步脱氧后的粉末的一张 SEM 列于图 6. 在真空和 1200°C 下烧结上述薄片 20 分钟. 在 80°C 下和体积百分比为 0.1(V/V%) 的 H₃PO₄ 溶液中, 将上述薄片阳极化至 30V. 形成电流密度为 100mA/g, 并且在形成电压下的保留时间为 2 小时. 阳极化薄片的平均电容为 105,000 μF(V)/g, 附加 21V 电压 5 分钟后, 测得漏泄电流为 0.1nA/ μF(V).

[0106] 实施例 4

[0107] 与实施例 3 中的步骤一样, 处理按照实施例 2 的步骤制备的表面积为 133,000cm²/g、堆积密度为 27.3g/m³ 的粉末. 一张成品粉末的 SEM(56,600x) 列于图 7C. 采用实施例 3 中的条件, 将由脱氧粉末制备的薄片阳极化至 16V. 该阳极化薄片的平均电容为 160,000 μF(V)/g.

[0108] 实施例 5

[0109] 在 900°C 下用气态镁还原 900g Ta₂O₅ 2 小时. 通过用稀硫酸浸提来除去反应产物中的氧化镁. 所得粉末的表面积为 70,000cm²/g, 并且在 850°C 下用 8W/W% 镁使该粉末脱氧 2 小时. 将 1(1.0)W/W% NH₄Cl 加入到炉料中使钽氮化. 按照实施例 3 中所描述的步骤处理该脱氧粉末. P 掺入量为 200ppm. 采用相同的时间和温度分布, 在无 NH₄Cl 的条件下, 用 2.0W/W% Mg 对粉末进行再次脱氧. 通过用稀无机酸浸提除去残留的镁和氧化镁. 该粉末的化学性能列于下列表 5.1 中. 粉末的表面积为 9,000cm²/g, 并且具有优良的流动性. 在 1,350°C 下将压制片烧结 20 分钟, 并且在 80°C 下于 0.1V/V% H₃PO₄ 中将其阳极化至 16V.

[0110] 阳极化薄片的电容为 27,500 μF(V)/g, 漏泄电流为 0.43nA/ μF(V).

[0111] 表 5.1

[0112]

化学元素 (ppm)									
O	N	C	Cr	Fe	Ni	Na	K	Ca	Si
2610	2640	95	8	18	<5	1	<10	<2	41

[0113] 实施例 6

[0114] 在 1,000°C 下用气态镁还原 500g Ta₂O₅ 2 小时. 所制备的初级粉末的性能列于下列表 6.1 中.

[0115] 表 6.1

[0116]

O, ppm	N, ppm	C, ppm	Na, ppm	K, ppm	SA, cm ² /g
19,000	1693	49	< 1	< 10	60,600

[0117] 在 850°C 下将该初级粉末脱氧 2 小时。加入 4W/W% Mg 和 1W/W% NH₄Cl。用无机酸浸提出 MgO。然后，通过加入等量 NH₄H₂PO₄，往粉末中掺入 200ppm P。在 850°C 下使粉末第二次脱氧 2 小时，然后在 325°C 下，通过加入一种含有 80% 氩气和 20% 氮气的气态混合物来使之氮化。该成品粉末的一些性能列于下列表 6.2 中。

[0118] 表 6.2

[0119]

表 6.2

O, ppm	N, ppm	C, ppm	Na, ppm	K, ppm	SA, cm ² /g
6050	3430	54	<1	<10	24,300

[0120] 在压制密度为 5.0g/cc 的条件下用上述粉末制备薄片。在 80°C 下于 0.1W/W% H₃PO₄溶液中将烧结片阳极化至 16V。作为烧结温度的一个函数，电容和漏泄量被列于下列表 6.3 中。

[0121] 表 6.3

[0122]

烧结温度	电容	漏泄量

[0123]

(°C)	μ F(V)/g,	μ A/ μ F(V)
1,200	143,000	0.77
1,250	121,000	0.88
1,300	96,000	1.01

[0124] 实施例 7(时比例)

[0125] 采用类似于 Hellier 等人和 Hildreth 等人的在美国专利 5,442,978 中所描述的搅拌反应器熔盐法，用钠还原七氟铌钾 (K₂NbF₇)。稀释盐为氯化钠，反应器由 Inconel 合金制成。通过用稀硝酸 (HNO₃) 浸提，将铌金属粉从盐基体中分离出来，然后用水漂洗。所选择的物理和化学性能列于下列表 7.1 中。由于金属元素、镍、铁和铬的浓度非常高，致使该粉末不适合于用作电容器级材料。这种污染作用是由 K₂NbF₇的固有腐蚀性造成的。这一性能导致钠还原法不适合于制备电容器级铌粉。

[0126] 表 7.1

[0127]

样品	SA	SBD	FAPD	O(ppm)	Ni	Cr	Fe

1	13820	8.7	1.76	6080	18000	2970	2660
2	11700	9.4	1.48	4930	11300	4790	2060

[0128] SBD = Scott 堆积密度 (g/in^3), FAPD = Fisher 平均颗粒直径 (μ)

[0129] 实施例 8

[0130] 按照实施例 2 中所描述的步骤, 还原 200g 五氧化二铌. 所得到的产物是一种自由流动的黑色粉末, 并且表面积为 200, 800 cm^2/g . 用稀硝酸溶液浸提被钝化后的产物, 以除去氧化镁和残留的镁, 然后用高纯水除去残留的酸. 将 10(10.0) W/W% Mg 与该材料混合, 并且在 850°C 下脱氧 2 小时. 该粉末的物理和化学性能列于下列表 8.1 中. 如实施例 3 中所描述的, 将 100ppm P 掺入该粉末.

[0131] 表 8.1

[0132] 铌粉的物理和化学性能

[0133]

化学元素 (ppm)										表面积 cm^2/g
O	N	C	Cr	Fe	Ni	Na	K	Ca	Si	
0	620	40	27	45	21	8	1	3	41	40,900

[0134]

13000	620	40	27	45	21	8	1	3	41	40,900
-------	-----	----	----	----	----	---	---	---	----	--------

[0135] 通过液体钠 (实施例 7) 和镁气 (实施例 8) 还原制备的铌粉的 SEMs (70,000x) 分别列于图 8A 和 8B. 图 8B 中小颗粒依附在大颗粒上的簇群明显比图 8A 多. 图 8C 和 8D 分别是由钠还原和镁气还原制备的铌粉的 SEMs (2,000x).

[0136] 通过液体钠还原制备的铌粉具有使产物呈块状的较大 ($> 700\text{nm}$) 结合 (300nm+) 颗粒突出物和小平面, 并且具有作为依附颗粒的细颗粒物 (10nm 级, 但是有些颗粒最大为 75nm). 然而, 通过镁气还原制备的铌粉的基本粒径大约为 400nm, 并且具有大约为 20nm 的较小颗粒, 其中许多小颗粒自身聚集成尺寸高达 100nm 的颗粒.

[0137] 实施例 9

[0138] 用实施例 8 中所制备的铌粉来制备重 0.14g 的薄片. 在 80°C 下于 0.1V/V% H_3PO_4 溶液中将该薄片阳极化. 电流密度为 100mA/g, 并且在形成电压下的保留时间为 2 小时. 作为薄片压制密度、形成电压和烧结温度的一个函数, 其电学结果被列于下列表 9.1 中.

[0139] 表 9.1

[0140] 在 3.0 和 3.5(g/cc) 压制密度下铌粉电学性能 (电容和漏泄量) 一览表

[0141]

烧结温度 (°C)		电 容 (μF(V)/g)		漏泄量 (nA/μF(V))
	3.0	3.5	3.0	3.5
16 V 形成电压				
1300	29,500	20,000	1.6	4.7
1350	21,000	16,000	0.7	1.5
40 V 形成电压				
1250	53,200	44,500	2.1	4.0
1300	31,000	22,300	1.2	4.7
1350	26,500	20,000	0.7	1.0

[0142] 实施例 10

[0143] 按照实施例 8 中所描述的步骤,用气态镁还原氧化铌. 将所得到的粉末脱氧两次. 在第一次脱氧的过程中,将 2.0W/W% NH₄Cl 加入到炉料中,使该粉末氮化. 脱氧条件是在 850°C 下用 7.0W/W% Mg 脱氧 2 小时. 经浸提和干燥后,往粉末中掺入 200ppmP. 第二次脱氧是在 850°C 下用 2.5W/W% Mg 脱氧 2 小时. 成品粉末的表面积为 22,000cm²/g, 并且具有良好的流动性. 化学性能列于下列表 10. 1 中. 在 80°C 下,将薄片在 0.1V/V% H₃PO₄溶液中阳极化至 16V, 所采用的电流密度为 100mA/g, 保留时间为 2 小时. 电学性能列于下列表 10. 2 中.

[0144] 表 10. 1

[0145]

化学元素 (ppm)									
O	N	C	S	Cr	Fe	Ni	Si	Ta	
7490	8600	166	9	<20	114	<20	34		<200

[0146] 表 10. 2

[0147]

电学性能		
烧结温度 (°C)	电 容 (μF(V)/g)	漏泄量 (nA/μF(V))
1250	68,000	0.24
1300	34,500	0.14
1350	11,300	0.32

[0148] 实施例 11

[0149] a) 根据 FSSS(Fisher Sub Sieve 分粒机) 测定, 所采用的 Nb₂O₅的粒径为 1.7 μm, 并且杂质含量如下 :

[0150]

总量 (Na、K、Ca 和 Mg)	11 ppm
总量 (Al、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Sn、Ti、V、W、Zn 和 Zr)	19 ppm
Ta	8 ppm
Si	7 ppm
C	<1 ppm
[0151]	
Cl	<3 ppm
F	5 ppm
S	<1 ppm

[0152] 在缓慢流动的氢气气氛下, 将 Nb₂O₅通过滑板窑, 并且在炉的熟区保持 3.5 小时 .

[0153] 所得到的低价氧化物的组成对应于 NbO₂.

[0154] b) 将产物放置在细网栅上, 在该细网栅下放有一个坩埚, 坩埚内镁的含量为相对于低价氧化物中氧含量的化学计量的 1.1 倍 .

[0155] 在 1000°C 和氩气保护气条件下, 将具有网栅和坩埚的装置处理 6 小时 . 在该步骤的过程中, 镁汽化并且与上层低价氧化物发生反应 . 然后将炉冷却 (< 100°C), 并且逐渐通入空气, 以钝化该金属粉末的表面 .

[0156] 用硫酸洗涤产物, 直到在滤液中不再检测出镁, 然后用去离子水洗涤至呈中性并且干燥 .

[0157] 分析上述铌粉, 得到下列杂质含量 :

[0158]

O	20,000 (3300 ppm/m²)
Mg	200 ppm
Fe	8 ppm
Cr	13 ppm
Ni	3 ppm
Ta	110 ppm
C	19 ppm
N	4150 ppm

[0159] 用 Mater 分粒机进行测定, 颗粒尺寸分布对应于 :

[0160] D10 4.27 μm

[0161] D50 160.90 μm

[0162] D90 318.33 μm

[0163] 用肉眼测定的初级颗粒尺寸大约为 500nm. Scott 堆积密度为 15.5g/inch³. BET 比表面为 6.08m²/g. 以 Hall Flow 的形式进行测量, 其流动性为 38 秒.

[0164] c) 通过在镍丝网上烧结镍粉来制备直径为 3mm、长度为 5.66mm、阳极块重 0.14g 和压制密度为 3.5g/cm³的阳极, 烧结时间和烧结温度列于表 11.1 中.

[0165] 根据 Chatillon 进行测定, 阳极的压制强度为 6.37kg. 在温度为 80°C, 电流密度为 100/150mA 和表 11.1 中所列的电压条件下, 于一种含有 0.1V/V% H₃PO₄的电解质中形成阳极, 并且测定该电容器的特性; 请参见表 11.1.

[0166] 表 11.1

[0167]

样 品	烧结温度/时间 °C/min	烧结密度 g/cm ³	拔丝力 N	形成电压 V	电容 μFV/g	漏泄电流 nA/μFV
a	1250/20	5.1		16	41, 126	0.47
b		5		40	41, 725	0.7
c		5		70	23, 721	2.13
d	1150/20	3.9	35.6	16	111, 792	0.77
e		4	35.6	40	147, 292	0.43
f	1100/20	3.75	36.6	16	194, 087	0.4
g		3.7	36.1	40	194, 469	0.36

[0168] 实施例 12

[0169] 将第一还原步骤中的温度变成 1300°C, 重复实施例 11.

[0170] 金属粉末具有下列性能:

[0171] Master 分粒机 D10 69.67 μm

[0172] D50 183.57 μm

[0173] D90 294.5 μm

[0174] 初级颗粒尺寸(用目视测定)300–400nm

[0175] BET 比表面 5m²/g

[0176] 自由流动

[0177] 压制强度极高:

[0178] 在压制密度为 3.5g/cm³的条件下为 13kg, 和

[0179] 在压制密度为 3g/cm³的条件下为 8kg.

[0180] 在 1100°C 下烧结 20 分钟(压制密度为 3g/m³), 并且在 40V 下形成之后, 测得电容为 222,498 $\mu\text{FV}/\text{g}$, 漏泄电流为 0.19nA/ μFV .

[0181] 实施例 13

[0182] 该实施例表明了在第一步中还原温度对铌粉性能的影响：

[0183] 在温度分别为 1100°C、1300°C 或 1500°C 和氢气条件下, 对三批五氧化二铌处理 4 小时, 其它条件相同.

[0184] 然后用 Mg 气将上述五氧化二铌还原成铌金属 (6 小时, 1000°C). 用硫酸将反应过程中形成的 MgO 和过量的 Mg 一起洗掉. 所得粉末的性能如下：

[0185] 还原温度 1100°C 1300°C 1500°C

[0186] 低价氢化物:

[0187]

BET m^2/g ¹⁾	1.03	0.49	0.16
Hall 流动 ²⁾	不流动	48 秒内 25 g	20 秒内 25 g

[0188] 铌金属:

[0189]

BET m^2/g	9.93	7.8	5.23
FSSS μm ³⁾	0.6	0.7	6.8
Hall 流动	不流动	85 秒内 25 g	19 秒内 25 g
SD g/inch ⁴⁾	16.8	16.5	16.8
Mg ppm	240	144	210
O ppm	40,000	28,100	16,600

[0190] ¹⁾BET 比表面

[0191] ²⁾流动性

[0192] ³⁾由 Fisher Sub Sieve 分粒机测得的颗粒尺寸

[0193] ⁴⁾堆积密度

[0194] 实施例 14

[0195] 如下制备一种 $(\text{Nb}_x, \text{Ta}_{1-x})_2\text{O}_5$ 前体 : 在搅拌下将氨水加入到铌和钽的七氟复合物的混合水溶液中, 共沉淀出 (Nb, Ta)- 氢氧化物, 然后将该氢氧化物焙烧成氧化物.

[0196] 将大量公称组成为 Nb : Ta = 90 : 10 (重量比) 的混合氧化物粉末放入一个钼舟中, 然后在缓慢流动的氢气气氛下通过滑板窑, 并且在炉的热区中于 1300°C 下保持 4 小时. 冷却至室温后, 由重量损失测得该组合物大致为 $(\text{Nb}_{0.944} \text{Ta}_{0.054})\text{O}$.

[0197] 将上述低价氧化物放置在细网栅上, 在该细网栅下放有一个坩埚, 坩埚内镁的含量为相对于低价氧化物中氧含量的化学计量的 1.2 倍. 在 1000°C 和氩气保护气条件下, 将具有网栅和坩埚的装置处理 6 小时. 然后将炉冷却至 100°C 以下, 并且逐渐通入空气, 以钝化该金属粉末的表面.

[0198] 用硫酸洗涤上述产物, 直到在滤液中不再检测出镁, 然后用去离子水洗涤至呈中性并且干燥.

[0199] 分析上述合金粉末, 得到钽含量为 9.73wt%, 并且杂质含量 (ppm) 如下 :

[0200] O : 20500, Mg : 24, C : 39, Fe : 11, Cr : 19, Ni : 2, Mo : 100.

[0201] 用肉眼测定的初级颗粒尺寸大约为 450nm. BET 比表面为 $6.4\text{m}^2/\text{g}$, Scott 堆积密度

为 15.1g/inch³, 颗粒尺寸 (FSSS) 为 0.87 μm.

[0202] 在 1150°C 下, 通过在铌丝网上烧结铌粉 20 分钟来制备直径为 2.94mm、长度为 3.2mm 和压制密度为 3.23g/cm³ 的阳极. 烧结密度为 3.42g/cm³. 在一种含有 0.25% H₃PO₄ 的电解质中将上述电极阳极化, 直到最终电压为 40V.

[0203] 用一种 10% H₃PO₄ 水溶液, 测得电容器的特性如下: 电容为 209117 μFV/g, 漏泄电流为 0.55nA/ μFV.

[0204] 实施例 15

[0205] 采用一种公称组成为 Nb : Ta = 75 : 25(重量比) 的氧化物粉末, 按照实施例 14 的步骤, 制备合金粉末.

[0206] 分析上述金属合金粉末, 得到钽含量为 26.74wt%, 杂质含量 (ppm) 如下:

[0207] 0 :15000, Mg :25, C :43, Fe :9, Cr :20, Ni :2, Mo :7, N :247.

[0208] 用肉眼测定的初级颗粒尺寸大约为 400nm. BET 比表面为 3.9m²/g, Scott 密度为 17.86g/in³, 颗粒尺寸 (FSSS) 为 2.95 μm, Hall Flow 为 27.0s.

[0209] 在 1150°C 下, 通过在铌丝网上将上述铌粉烧结 20 分钟来制备直径为 2.99mm、长度为 3.23mm 和压制密度为 3.05g/cm³ 的阳极. 烧结密度为 3.43g/cm³. 在一种含有 0.25% H₃PO₄ 的电解质中将上述电极阳极化, 直到最终电压为 40V.

[0210] 用一种 10% H₃PO₄ 水溶液, 测得电容器的特性如下: 电容为 290173 μFV/g, 漏泄电流为 0.44nA/ μFV.

[0211] 实施例 16

[0212] 通过将氨水加入到一种含水钽氟复合物中, 沉淀出氢氧化钽. 在 1100°C 下, 将沉淀出的氢氧化物焙烧 4 小时, 得到一种具有下列物理数据的 Ta₂O₅ 前体: 用 Fisher Sub Sieve 分粒机 (FSSS) 测得的平均颗粒直径为 7.3 μm, 堆积密度 (Scott) 为 27.8g/in³, 比表面 (BET) 为 0.36m²/g, 在 Master 分粒机 S 上, 不用超声而用激光衍射测得的颗粒尺寸分布为: D10 = 15.07 μm, D50 = 23.65 μm, D90 = 34.03 μm.

[0213] 烧结球状物的形态列于图 9A-9C (SEM 图片).

[0214] 将 300g 五氧化物前体放在筛子上, 并且将 124g Mg (将五氧化物还原成金属所需化学计量的 1.5 倍) 放在图 1 所示的甑的底部.

[0215] 将甑抽真空, 通入氩气并且加热至 950°C 达 12 小时. 冷却至低于 100°C 和经钝化后, 用一种含有 23wt% 硫酸和 5.5wt% 过氧化氢的水溶液浸提上述产物, 然后用水洗涤至呈中性. 将产物在 50°C 下干燥一夜, 并且筛分至小于 400 μm.

[0216] 上述钽粉具有下列分析数据:

[0217] 平均颗粒尺寸 (FSSS) : 1.21 μm,

[0218] 堆积密度 (Scott) : 25.5g/in³,

[0219] BET 表面 : 2.20m²/g,

[0220] 良好流动性,

[0221] Master 分粒机 D10 = 12.38 μm, D50 = 21.47 μm, D90 = 32.38 μm.

[0222] 形态: 请参见图 10A-10C (SEM 图片)

[0223] 化学分析:

[0224] O : 7150ppm

[0225] N :488ppm

[0226] H :195ppm

[0227] C :50ppm

[0228] Si :30ppm

[0229] F :2ppm

[0230] Mg :6ppm

[0231] Na :1ppm

[0232] Fe :3ppm

[0233] Cr :< 2ppm

[0234] Ni :< 3ppm

[0235] 用每毫升含有 1mg P 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液浸泡上述粉末并轻微搅拌, 在 50°C 下干燥一夜, 以掺入 150ppm P, 然后筛分至小于 400 μm .

[0236] 在压制密度为 5.0g/cm³的条件下, 分别用 0.047g Ta 粉烧结制备电容器阳极, 烧结温度为 1260°C, 保留时间为 10 分钟.

[0237] 在 85°C 下, 用 0.1 重量% H_3PO_4 溶液作为形成电解质, 直到最终电压为 16V 且保留 100 分钟, 形成的电流密度为 150mA/g.

[0238] 试验结果 :

[0239] 烧结密度 :4.6g/cm³,

[0240] 电容 :100577 $\mu\text{FV/g}$,

[0241] 漏泄电流 :0.73nA/ μFV .

[0242] 实施例 17

[0243] 首先, 在 1700°C 下将高纯光学级 Ta_2O_5 培烧 4 小时, 然后在 900°C 下培烧 16 小时, 以制备更紧密、更粗粒的前体颗粒. 该五氧化物粉末的物理性能为 :

[0244] 平均颗粒尺寸 (FSSS) :20 μm

[0245] 堆积密度 (Scott) :39g/inch³

[0246] 筛分结果 :

[0247]

400 - 500 μm	8.7%
200 - 400 μm	63.6%
125 - 200 μm	15.0%
80 - 125 μm	7.2%
45 - 80 μm	3.8%
<45 μm	1.7%

[0248] 形态列于图 11A-11C (SEM 图片).

[0249] 如实施例 16 中所述, 将上述氧化物粉末还原成金属, 但是温度为 1000°C, 时间为 6 小时.

[0250] 浸提和掺 P 步骤与实施例 16 相同.

[0251] 钽粉具有下列分析数据 :

- [0252] 平均颗粒尺寸 (FSSS) : $2.8 \mu\text{m}$,
- [0253] 堆积密度 (Scott) : 28.9g/inch^3 ,
- [0254] BET 表面 : $2.11\text{m}^2/\text{g}$,
- [0255] 通过具有 60° 角和 0.1 英寸开口的非振动漏斗的流动性 :35 秒内 25g , Master 分粒机 $D_{10} = 103.29 \mu\text{m}$, $D_{50} = 294.63 \mu\text{m}$, $D_{90} = 508.5 \mu\text{m}$.
- [0256] 形态 :请参见图 12A-12C(SEM 图片)
- [0257] 化学分析 :
- [0258] O : 7350ppm
- [0259] N : 207ppm
- [0260] H : 174ppm
- [0261] C : 62ppm
- [0262] Mg : 9ppm
- [0263] Fe : 5ppm
- [0264] Cr :< 2ppm
- [0265] Ni :< 3ppm
- [0266] P : 150ppm
- [0267] 按照实施例 16 中的步骤, 制备电容器阳极并使之阳极化.
- [0268] 试验结果 :
- [0269] 烧结密度 : 4.8g/cm^3
- [0270] 电容 : $89201 \mu\text{FV/g}$
- [0271] 漏泄电流 : $0.49\text{nA}/\mu\text{FV}$
- [0272] 将烧结温度升高至 1310°C , 按相同方法制备第二系列的电容器.
- [0273] 试验结果 :
- [0274] 烧结密度 : 5.1g/cm^3
- [0275] 电容 : $84201 \mu\text{FV/g}$
- [0276] 漏泄电流 : $0.68\text{nA}/\mu\text{FV}$
- [0277] 实施例 18
- [0278] 在 950°C 下, 用气态镁分别还原 W_0_3 、 ZrO_2 和 V_2O_3 的若干样品 6 小时, 每个样品大约为 25g . 用稀硫酸浸提还原产物, 以除去残留的氧化镁. 在各种情况下产物均为一种黑色金属粉末. 钨粉和锆粉中的氧含量分别为 5.9 和 9.6W/W\% , 这表明金属氧化物被还原成金属态.
- [0279] 本方法似乎只代表制备高质量化学还原的铌粉的示范方法. 用一种气态还原剂例如本文所列举的镁, 来还原金属氧化物, 特别适合于制备可用作金属 - 金属氧化物电容器基体的粉末. 虽然是通过将床中的金属氧化物与镁气源接触来进行还原过程, 但是只要镁或其它还原剂为气态, 那么还原反应也可在流化床、回转炉、闪蒸反应器、多床炉或类似的体系中进行. 本方法同样适合于那些具有负吉布斯自由能变化的、采用气态镁或其它还原剂的还原反应的其它金属氧化物或金属氧化物混合物.
- [0280] 本文所描述的气态还原法具有许多优点. 与通过例如在一种熔盐体系中用钠还原 K_2TaF_7 这样的液相反应制备的钽粉的后还原操作相比, 其还原产物的处理更简便, 成本

更低。在本方法中不产生氟化物或氯化物残余物。这避免了潜在的严重的处理问题，或者是无需建立一套昂贵的废物回收系统。用气态还原剂还原金属氧化物所制备的粉末的表面积远远大于通过熔盐 / 钠还原法制备的粉末。与传统方法相比，这种新方法易于制备具有极高表面积的粉末；采用镁或其它气态还原剂更有可能制备出性能极高的电容器级粉末。

[0281] 本发明还首次说明了将 Ta-Nb 粉末用在电容器制备中的优越性。

[0282] 图 16 列出了粉末可达到的与合金组成相关的最大电容 ($\mu\text{F}/\text{g}$) 和最大 BET 表面 (m^2/g) 的比率。如本发明实施例 16 中所测量的，A 和 C 分别代表纯 Ta- 和 Nb- 粉末。如 WO 98/47249 的实施例 2、5 和 7 中所公开的，B 代表已知的纯 Ta 粉电容器的最高值。曲线 1 代表由纯 Ta 粉和 Nb 粉电容器的线性插入所得到的合金粉电容器的预期值。E 代表一种虚构的 Nb 粉电容器，其中每伏特绝缘氧化物层厚度与 Ta 粉电容器中的厚度相同，但是，氧化铌的介电常数不同。曲线 11 代表 B 和 E 之间的线性插入。D 代表如本发明实施例 15 中所提供的 25Wt% Ta/75wt% Nb 合金粉末电容器的测量值。曲线 III 代表本发明合金粉电容器的电容与合金组成的估算相关性。

[0283] 图 13 是一张实现本发明电解电容器用途的步骤的方框示意图。上述步骤包括：用气态还原剂还原金属氧化物；从所得到的金属块中分离出还原剂氧化物；将金属裂解成粉末形态和 / 或初级颗粒尺寸；分类；任选进行预烧结，以形成烧结次级颗粒（受控机械方法和控制最初的还原和分离步骤对形成烧结块也有影响）；脱氧，以降低氧浓度；在使用或不使用压紧粘合剂或润滑剂的条件下，通过冷等压压制，将初级或次级颗粒压成一种多孔粘合块；烧结成一种多孔阳极形式（它可以是延伸的圆筒形，或者是片状，或者是片的一小段）；在烧结或焊接成烧结阳极压坯之前，将阳极导线包埋在阳极中；通过电解氧化，在多孔电极内形成外露的金属表面，以形成一种介电氧化物层；通过将前体浸入多孔块中并且进行一步或多步热解，或者是通过其它浸渍方法来浸渍固体电极；制备阴极；和包装。没有列出各种额外的洗涤和试验步骤。在图 15 中说明了部分切开的 Ta 或 Nb（或 Ta-Nb 合金）电容器 101 成品（圆筒形）：浸渍在一种固体电解质中的多孔 Ta 或 Nb（或 Ta-Nb 合金）阳极 102，阳极四周包围着对电极（阴极）104 和包装壳 105，并且 Ta 或 Nb 的密集导线（一般与粉末组成相匹配）106 通过焊接接口 107 与阳极相连。如上所述，本发明可采用其它已知的电容器形式（不同形状因子，不同金属和不同电解质体系阳极导线接头等）。

[0284] 图 14 是一张大体上阐述本发明的一些其它衍生物的制备和用途的方框示意图，包括将粉末用作滑泥，以及制成模塑和疏松填料形式，用于进一步反应，和 / 或通过烧结、热等压压制 (H. I. P.) 或在烧结炉 / H. I. P. 方法中进行固结。粉末自身和 / 或被固结后的粉末可被用于制备复合材料、燃烧、化学合成（作为反应剂）或催化、加合金元素（例如亚铁冶金）以及涂料。固结后的粉末可被用于制备轧制产品和装配式元件。

[0285] 在一些情况下，用通过气体还原制备的粉末来制备的成品将类似于用现有技术（例如被还原的）粉末制备的成品，但是在其它情况下，产品将是新型的，并且具有独特的物理、化学或电学特性，这是由于如本文所描述的通过气态还原剂还原制备的粉末具有独特形态。由粉末制备到成品或最终用途的方法也可根据粉末及其制法进行调节，以改善杂质分布和形态。

[0286] 轧制产品和装配式元件的制备可包括再熔化、浇铸、退火、分散加固和其它熟知的

基本技术。通过金属粉末的进一步反应制备的成品可包括高纯度氧化物、氮化物、硅化物及其它例如用在铁电学和光学应用中的复合陶瓷之类的衍生物，例如钙钛矿结构 PMW 化合物。

[0287] 现在，本领域的技术人员将清楚认识到，在与上述公开内容的形式和内容相一致，并且在本专利的范围内，可采用其它实施方案、改进、细节和用途，本专利只受下列权利要求书，按照专利法进行解释，包括与之等效的条文的限制。

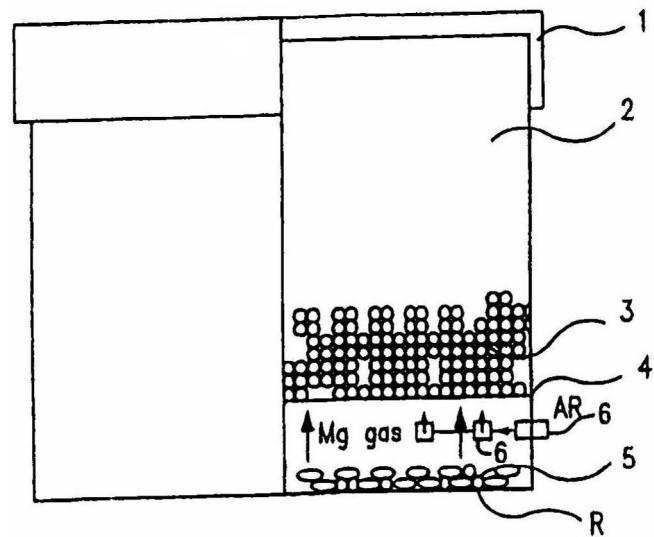


图 1

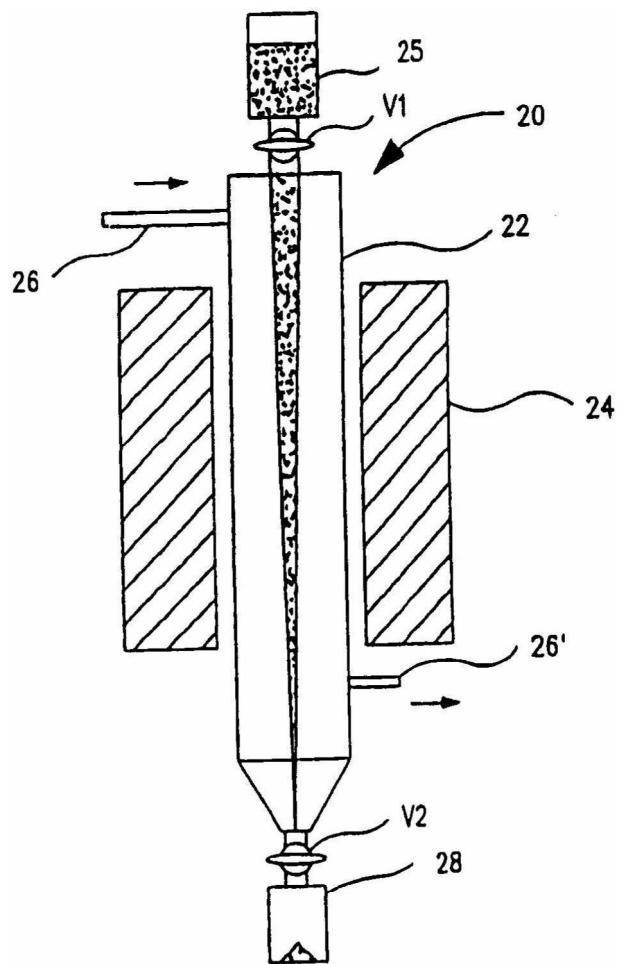


图 2

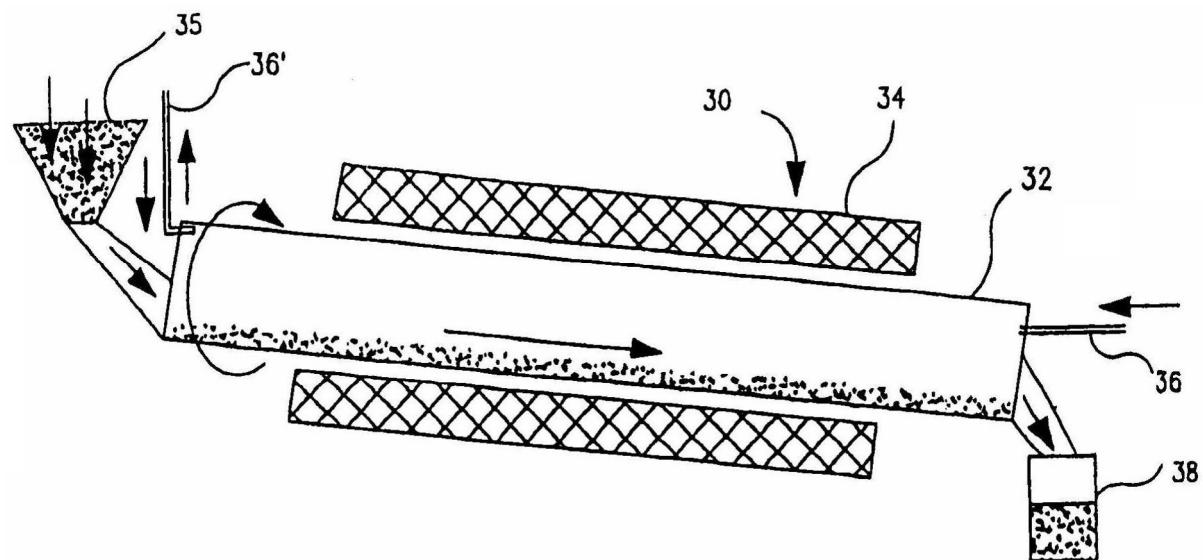


图 3

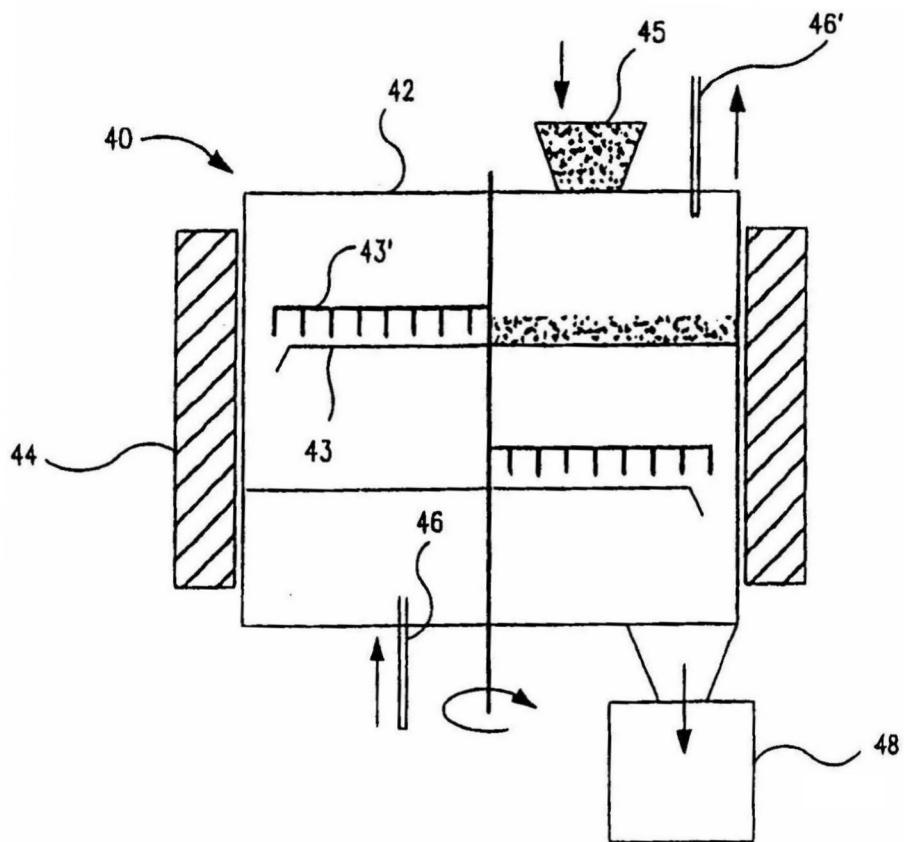


图 4

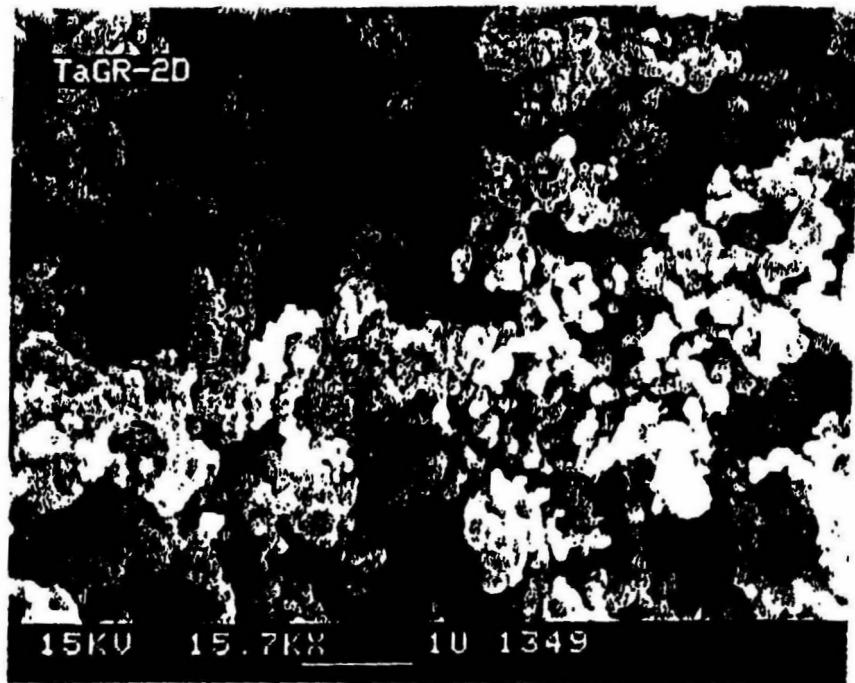


图 5A

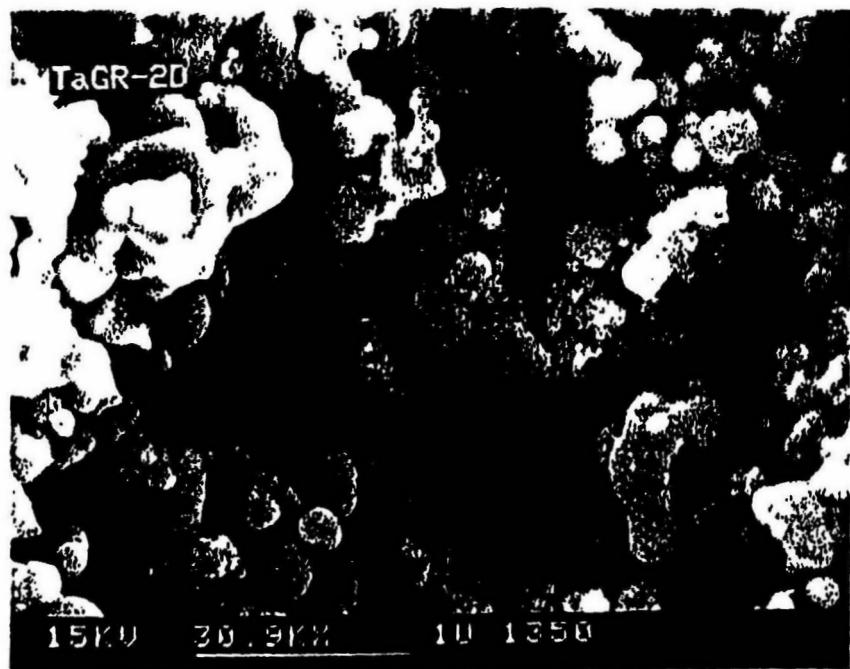


图 5B

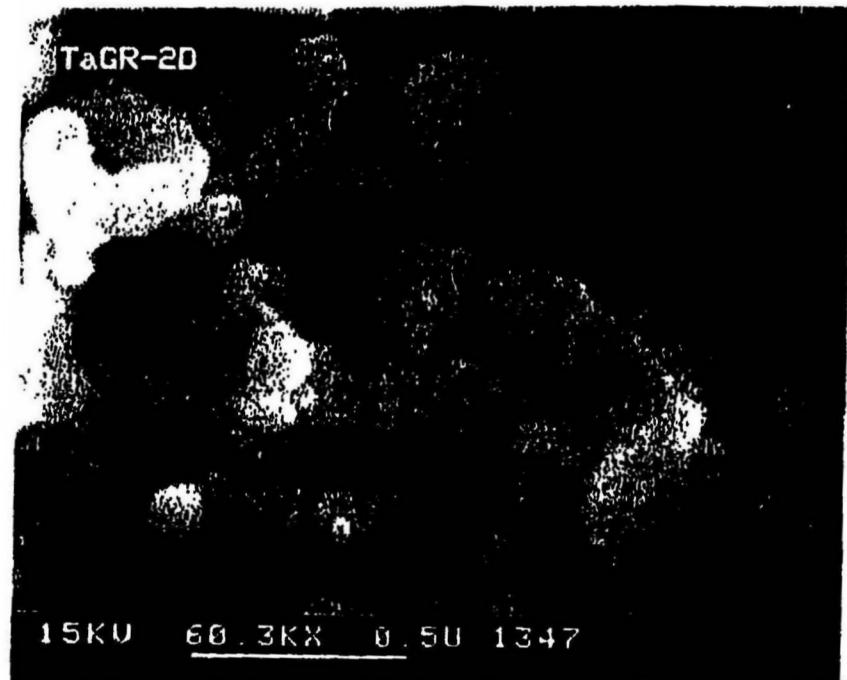


图 5C

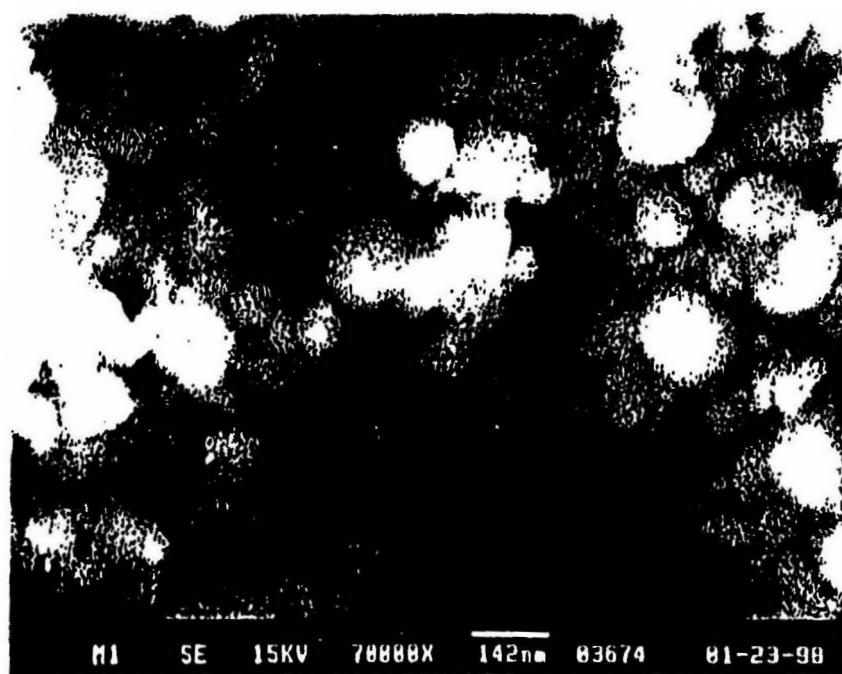


图 5D

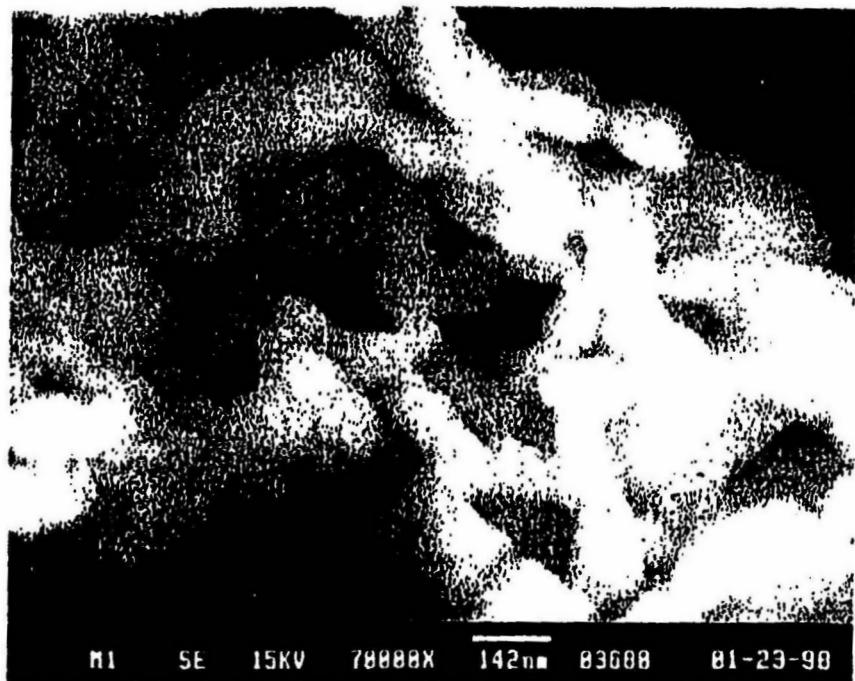


图 5E

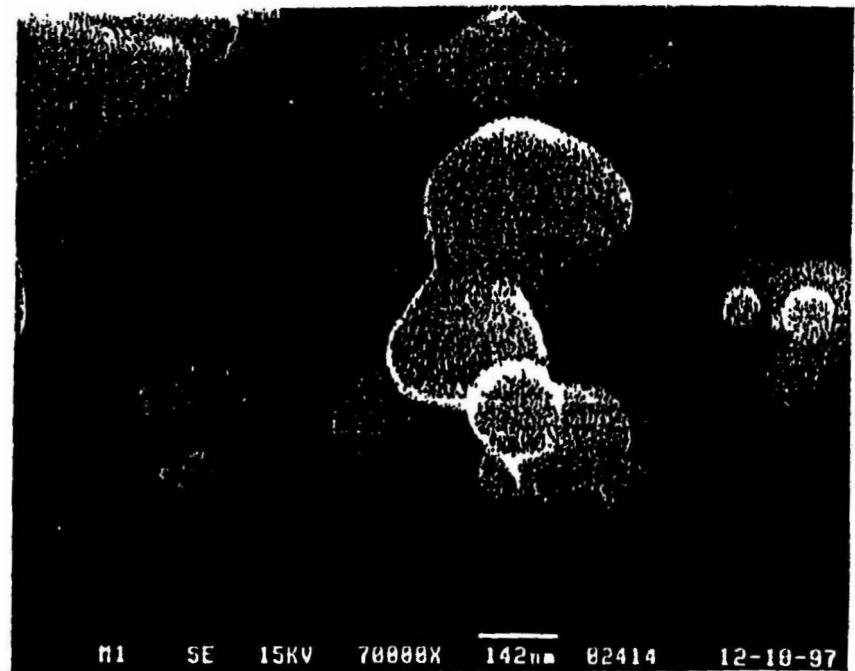


图 6

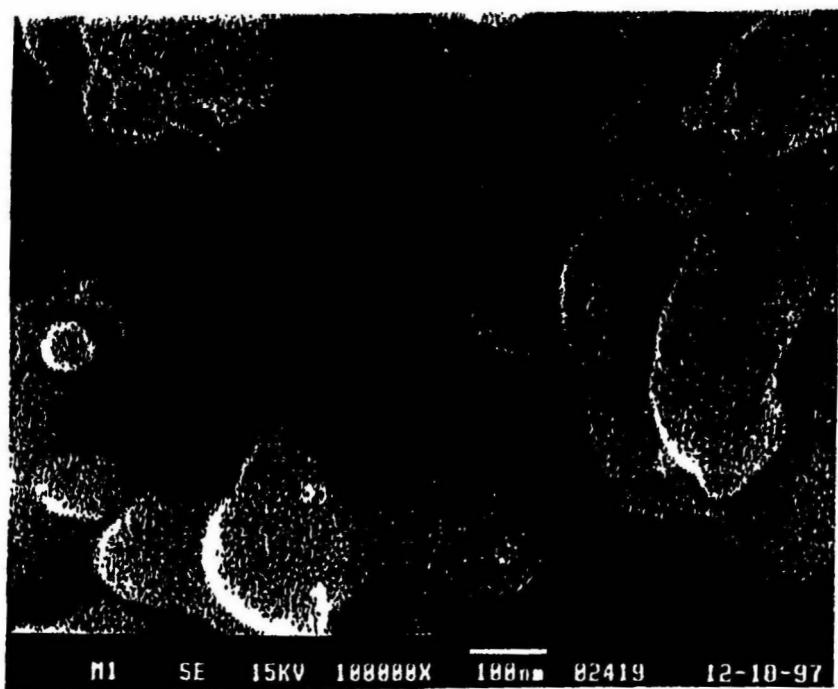


图 7A

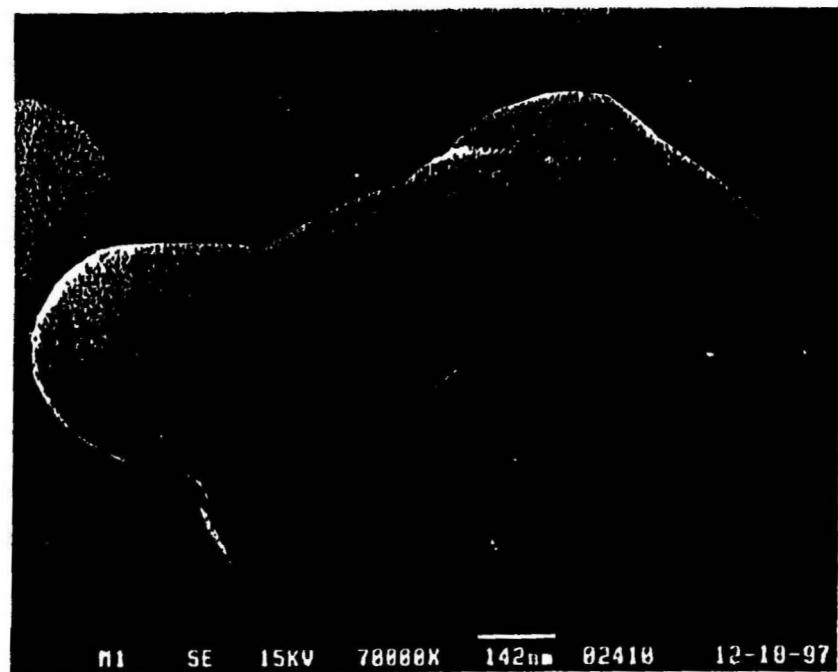


图 7B



图 7C

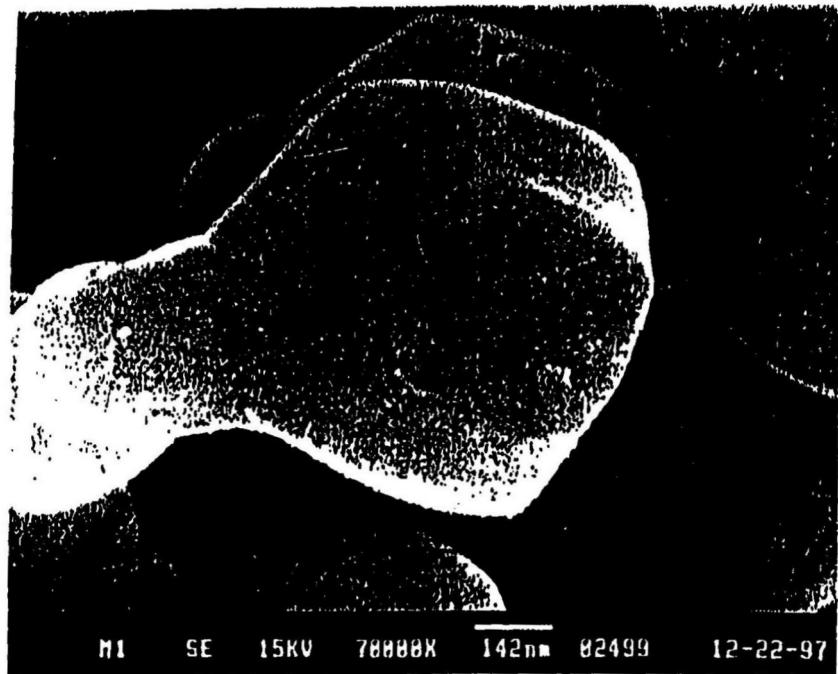


图 8A

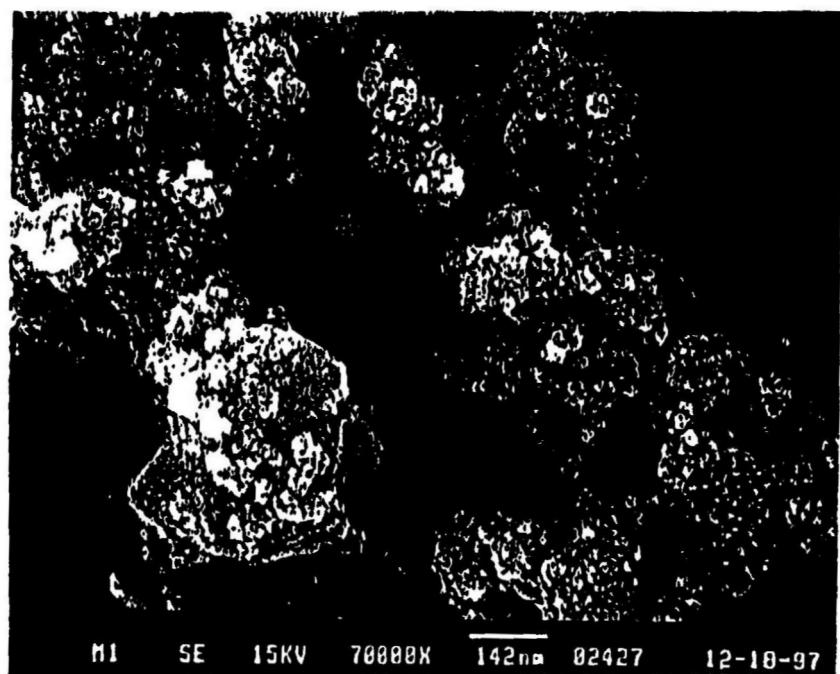


图 8B

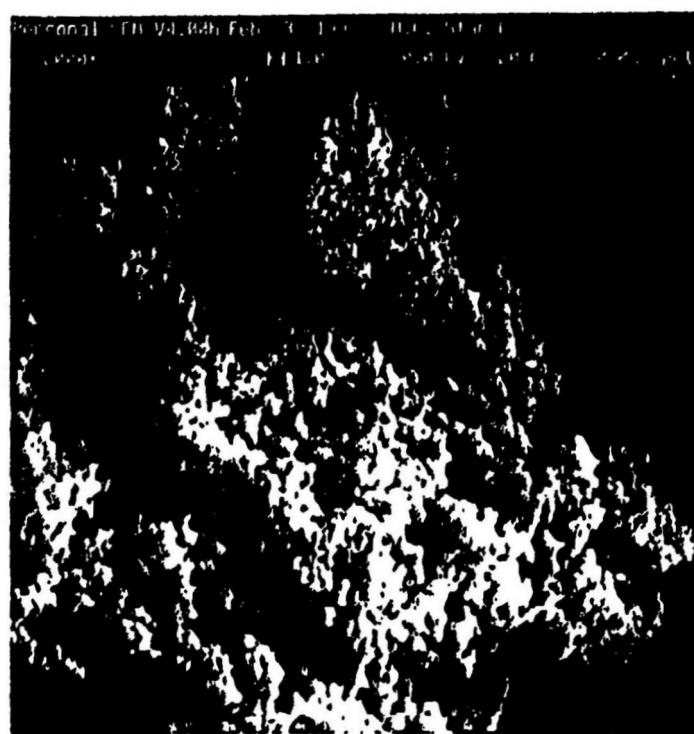


图 8C

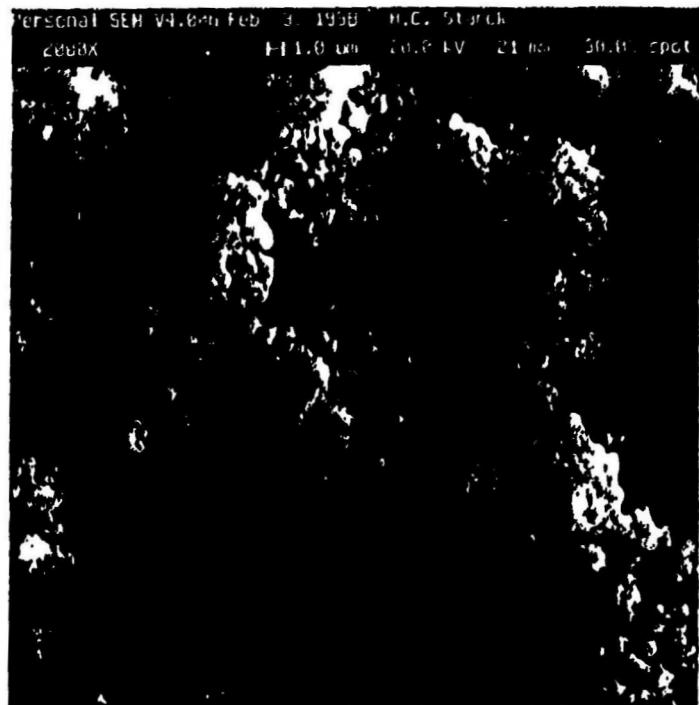


图 8D

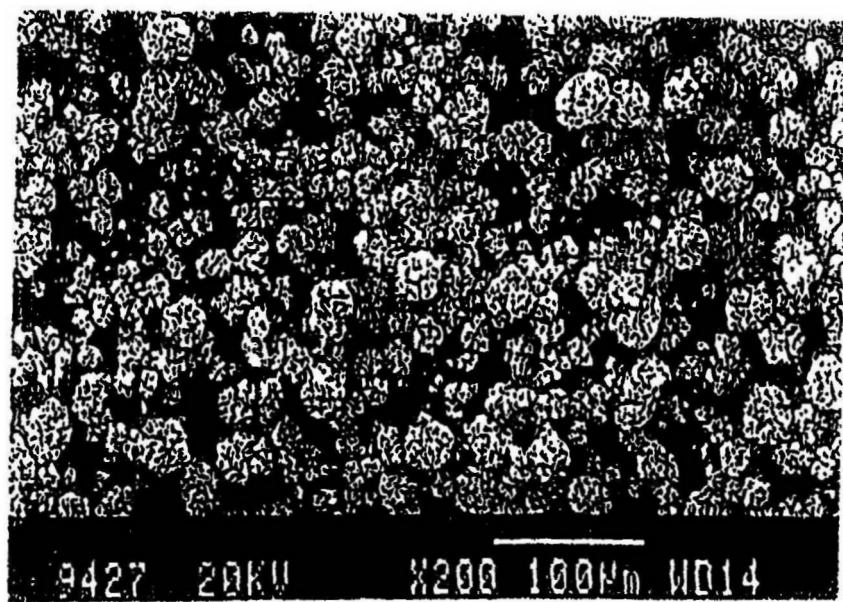


图 9A

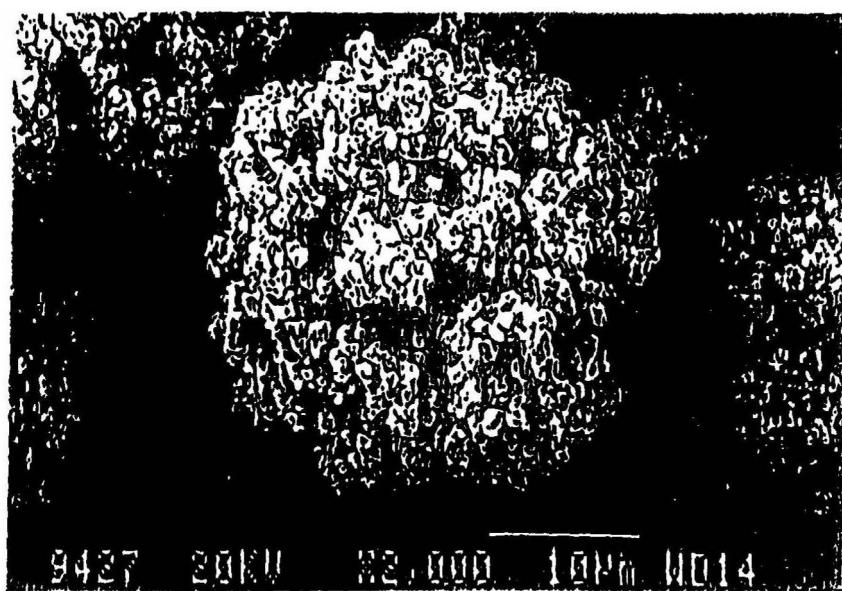


图 9B

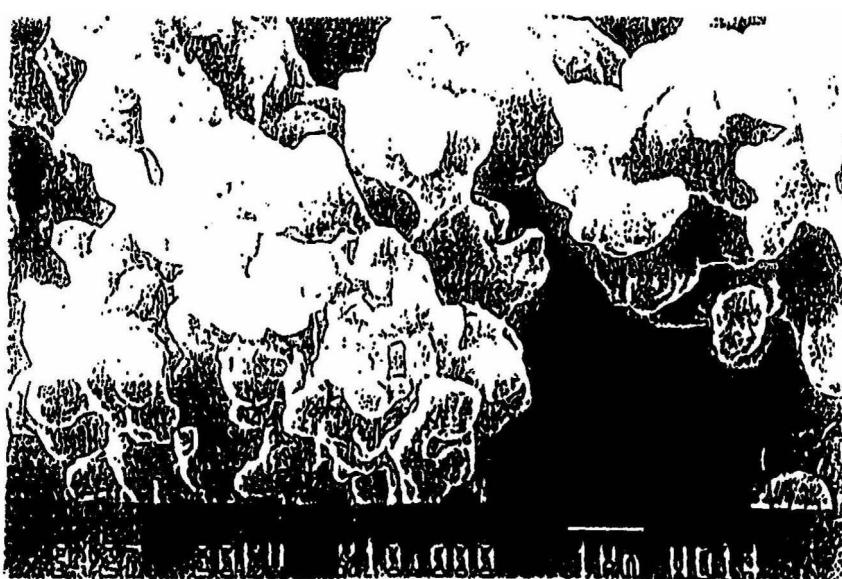


图 9C

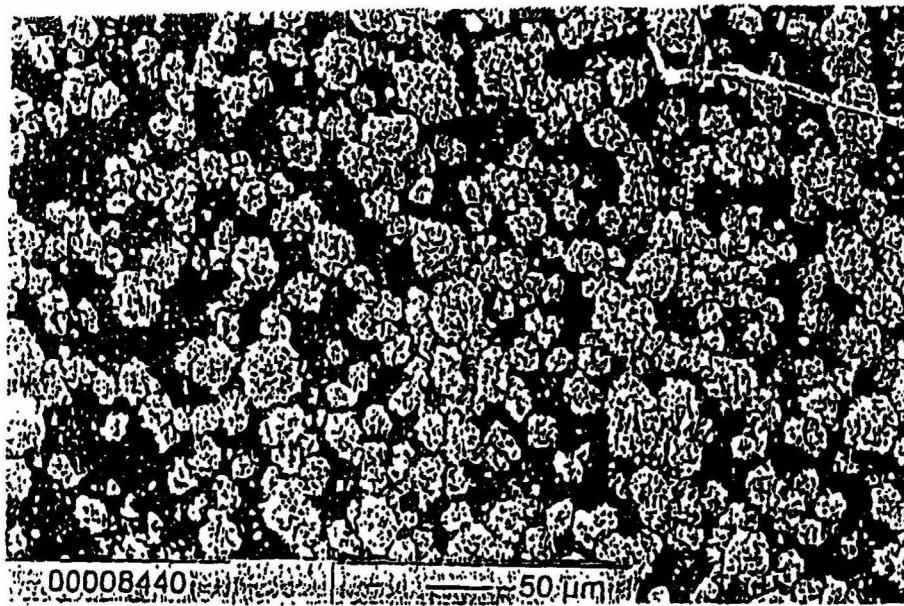


图 10A



图 10B

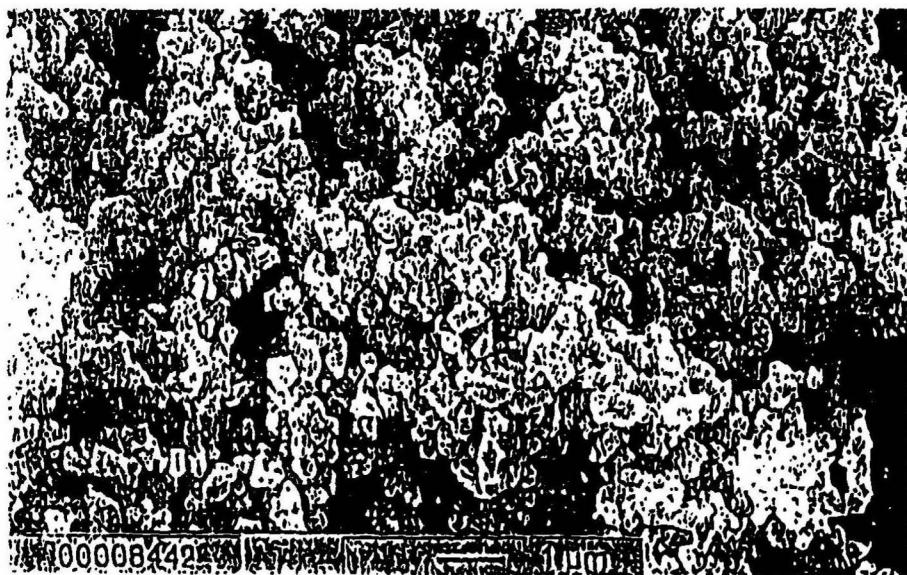


图 10C

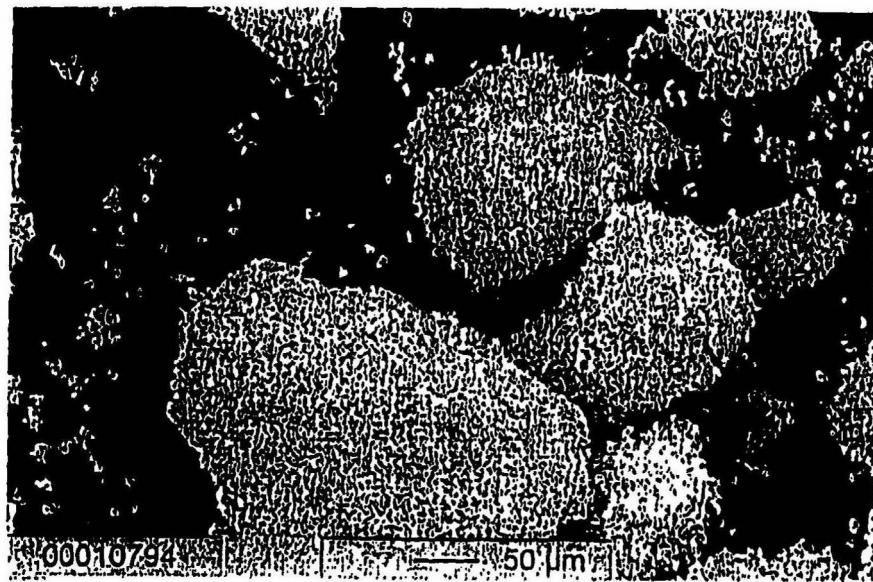


图 11A

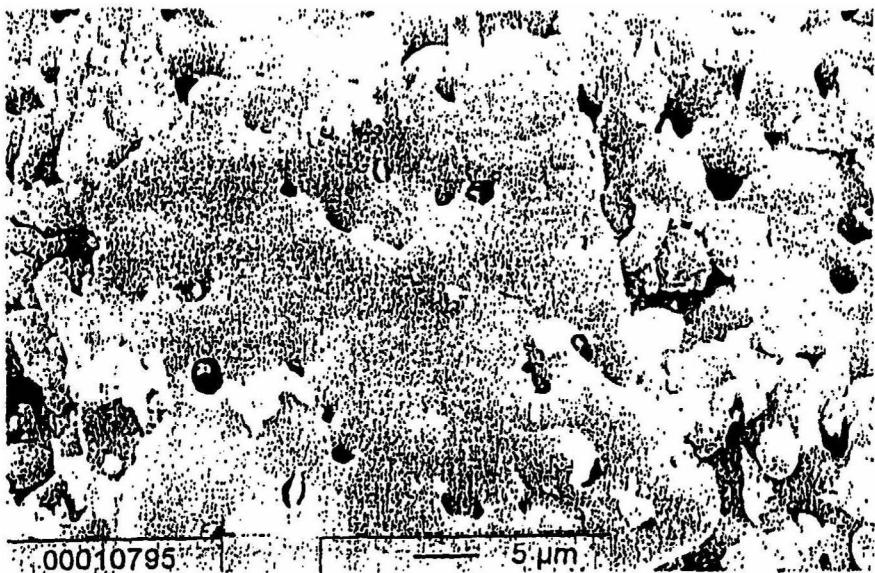


图 11B

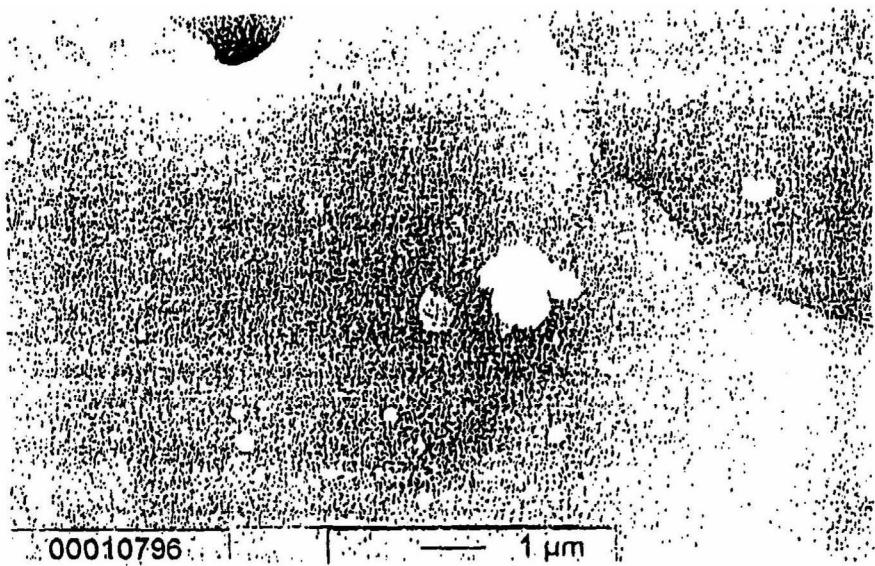


图 11C

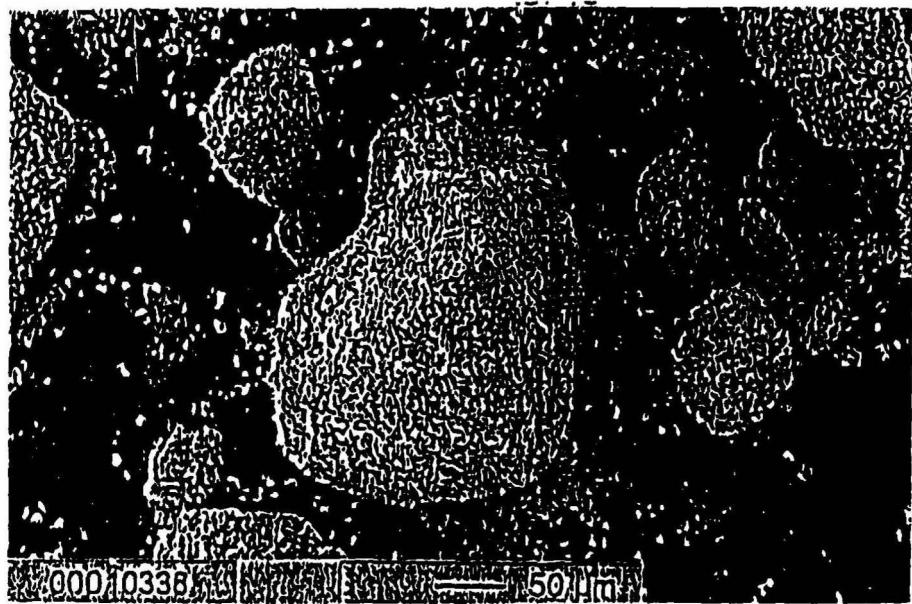


图 12A

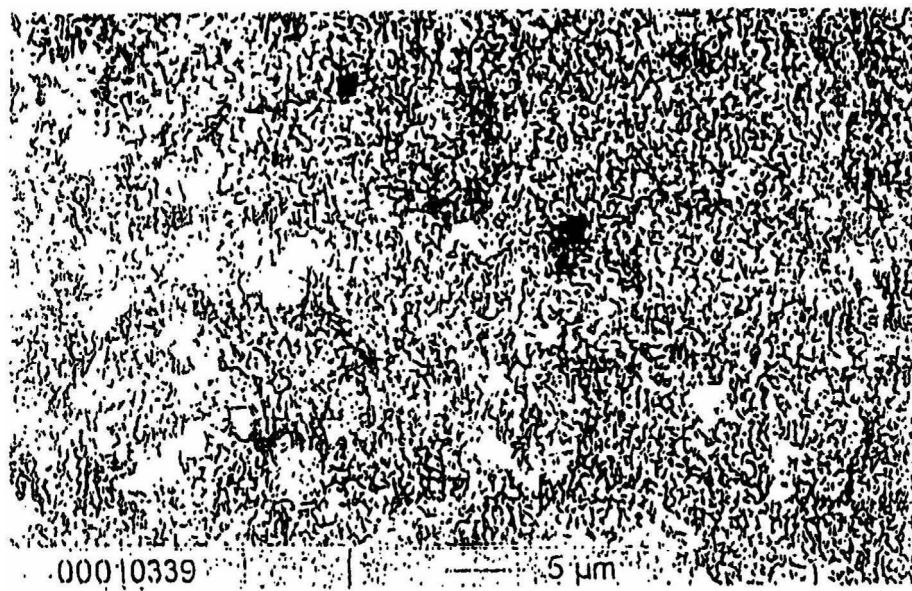


图 12B

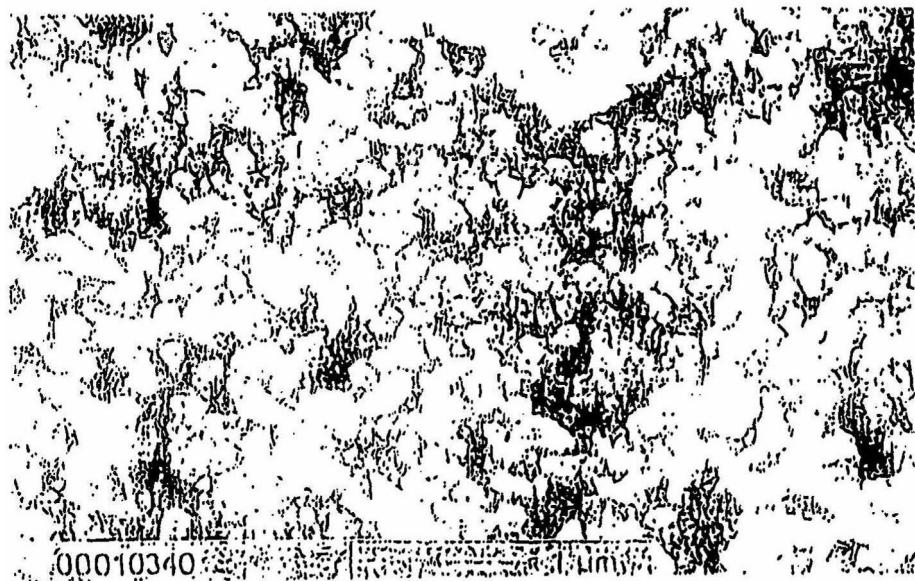


图 12C

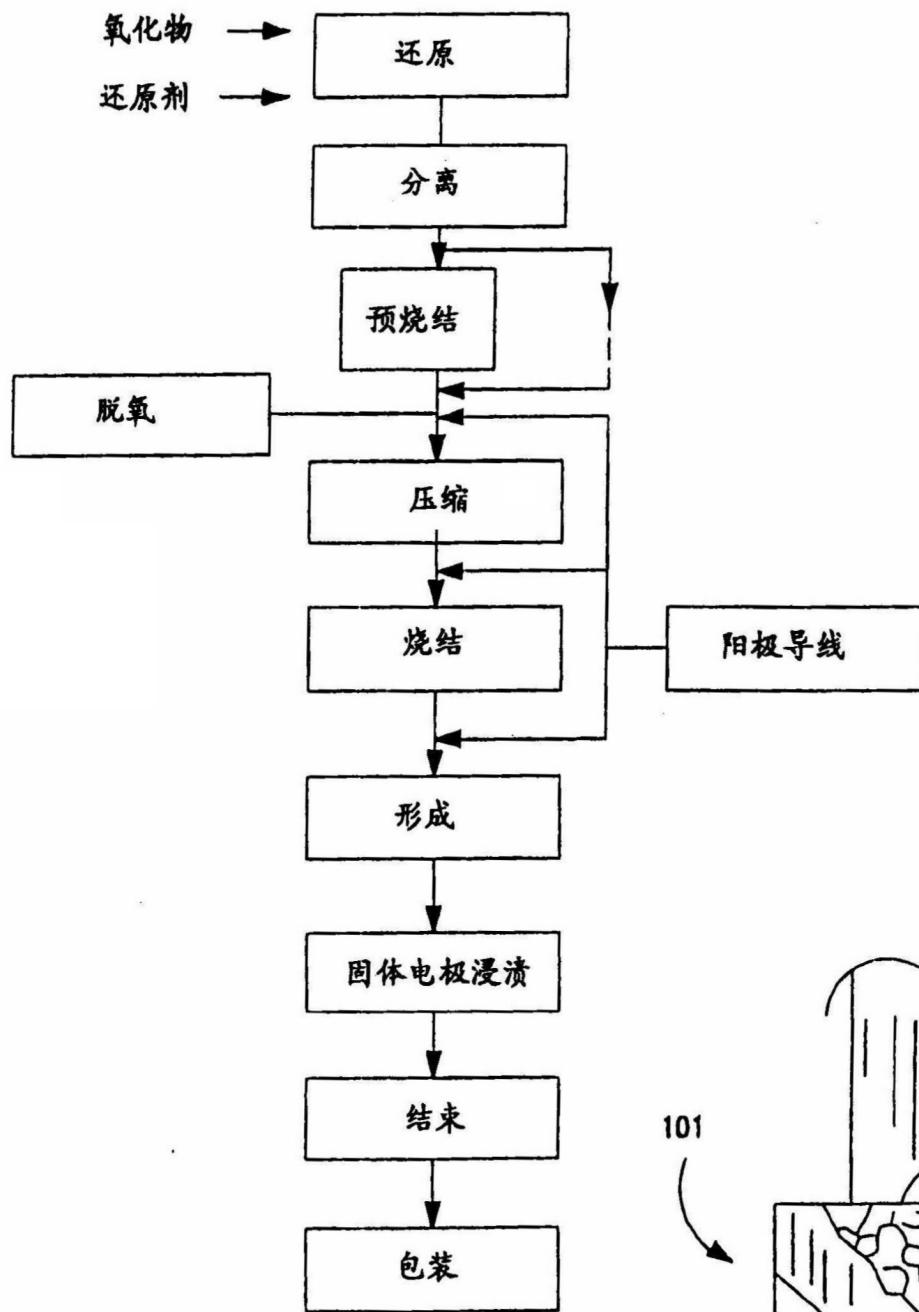


图 13

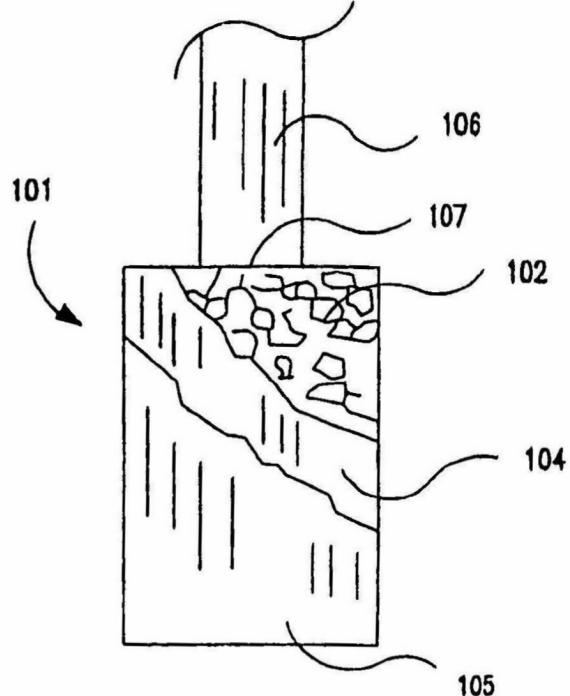


图 15

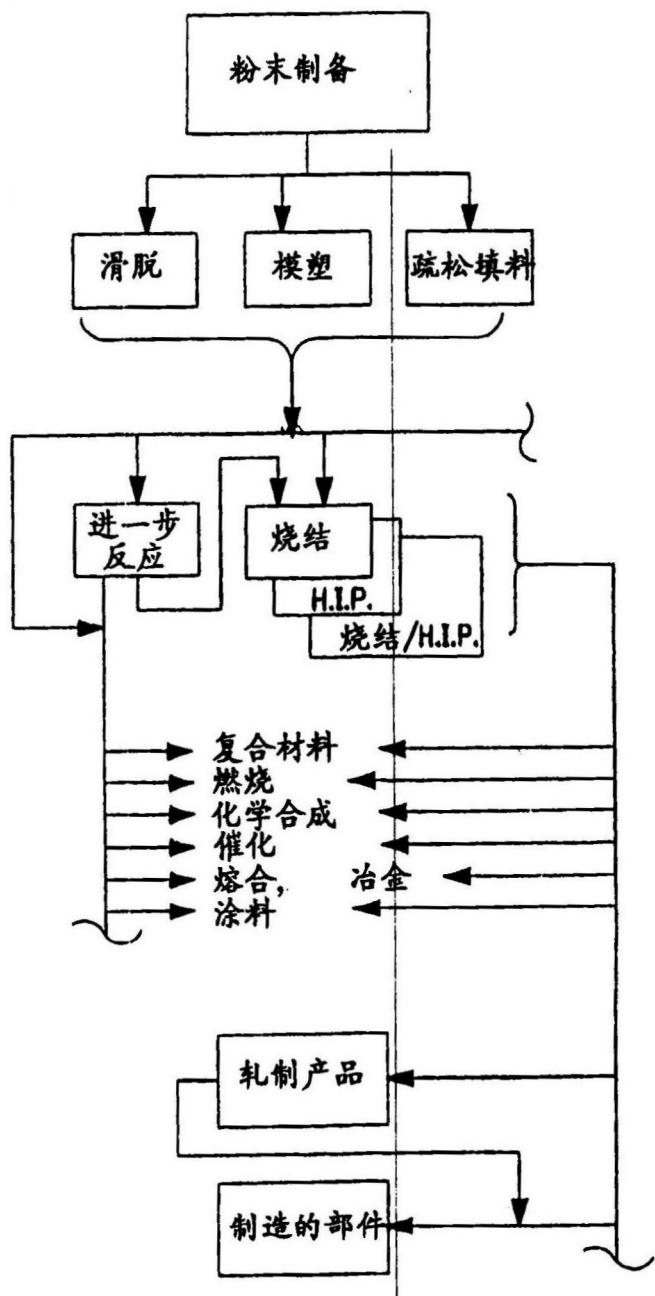


图 14

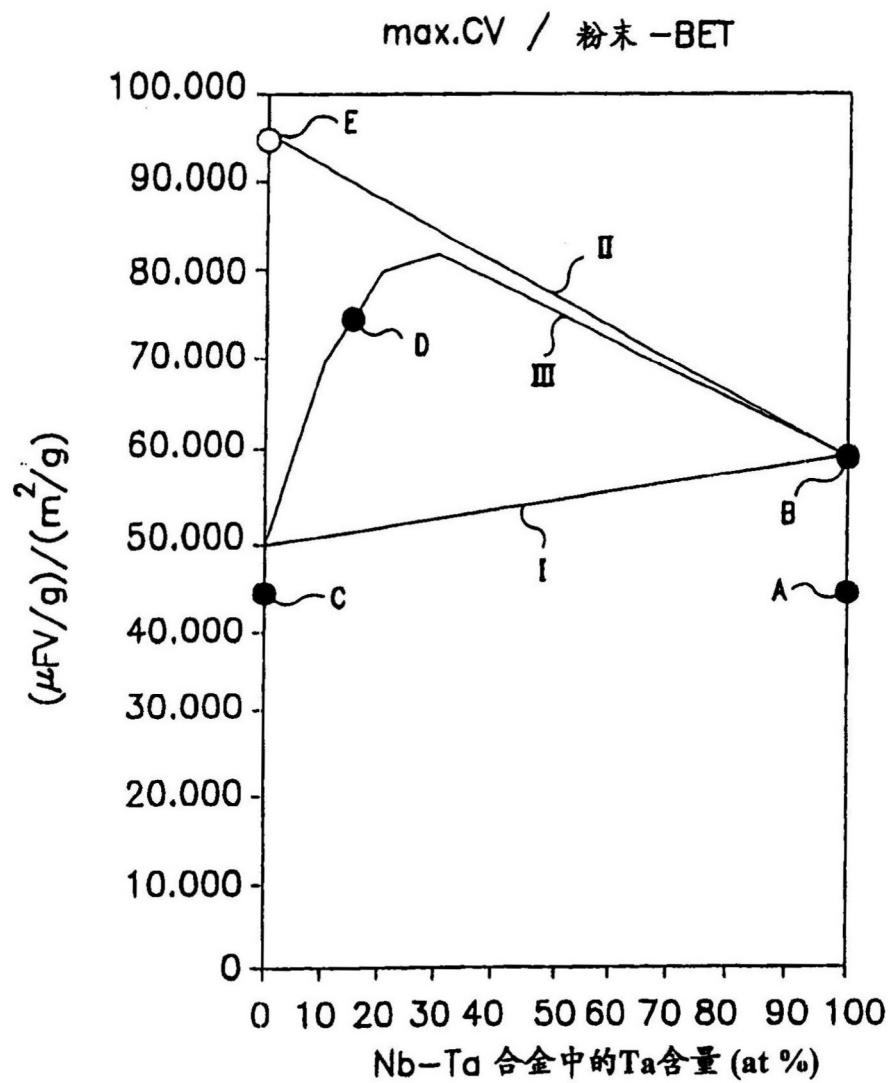


图 16

Abstract

Metal powder Ta and/or Nb, with or without one or metals from the group Ta, Nb, Ti, Mo, W, V, Zr and Hf, is made in a fine powder form by reduction of metal oxide by contact with a gaseous reducing agent, preferably an alkaline earth metal, to near complete reduction, leaching, further deoxidation and agglomeration, the powder so produced being sinterable to capacitor anode form and processable to other usages.