

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2004 年 4 月 23 日；10 2004 020 052.1

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種利用氣態還原金屬及/或金屬氫化物由對應氧化物製造具有大比表面積之閥金屬粉末之方法以及一種製造鈮粉末之方法，其中該鈮粉末係適合作為高比電容之電解電容器的陽極材料。

該方法係以還原汽狀金屬如鹼金屬、鋁、鎂、鈣、鋇及/或鏷系金屬及/或其氫化物(特別是鎂)還原閥金屬氧化物粉末為基礎。

根據本發明可使用鈦、鋳、鉛、釩、鈮、鈮、鈮及/或鎢，較佳係鈮及/或鈮之氧化物作為閥金屬氧化物。

【先前技術】

該方法係由 WO 00/67936 A1 得知。根據其中所揭示之實例，在鈮線網上形成多孔床之部分燒結五氧化鈮微粒係在 900 至 1000°C 下氫保護氣體中被鎂蒸汽還原成金屬，其中該鎂蒸汽係在該網下面加熱鎂片所產生的。在此溫度範圍中，鎂蒸汽分壓係約 150 至 400 hPa(=毫巴)。還原時間係在 2 與 12 小時之間。獲得比表面積為 2 至 7 平方米/克之金屬粉末，在一例(實例 4)中，所引用的比表面積為 13.3 平方米/克，雖然無陳述此實例之還原時間及還原產物之氧含量。在較高還原溫度的基礎上，可假設這是一種具有高度缺陷結構之不完全還原粉末，其中該還原作用係在因大體積收縮量而使起始氧化物初分解後及在該還原條件下進行晶體稠化及主要結構粗粒化(比表面積降低)之前被中斷。

根據 EP 1 302 263 A2，以氣態鎂不完全還原 $\text{TaO}_{0.6-0.35}$ 應是在第一還原步驟中進行，接著在第二步驟中以液態鎂將其還原成金屬。其中無提供第一還原步驟後之比表面積的細節。假設

防止燃燒之表面氧中的殘留氧以空氣進料計為 3000 微克/平方米，反算該等實例可獲得 $\text{TaO}_{0.2}$ 之比表面積為 6 平方米/克， $\text{TaO}_{0.15}$ 之比表面積為 4.5 平方米/克。以“不完全還原”之特徵為基礎，實質部分之殘留氧應為容積氧，因此實際比表面積較小。

本發明目的係提供一種容許製造具有大比表面積之閥金屬粉末之方法，其中該等閥金屬粉末之集結粒子應儘可能呈現高度安定性。

已發現在第一還原步驟中，可獲得具有極緊密之主要結構及大比表面積之閥金屬粉末，其氧含量不超過防止燃燒所需表面鈍化氧-3000 微克/平方米，該閥金屬氧化物，特別是五氧化鉭之還原係在還原金屬或金屬氫化物之低蒸汽壓和低載氣壓力下，並因此係在低反應室總壓下進行。

【發明內容】

本發明因此提供一種藉由汽態還原金屬(如鹼金屬、鋁、鎂、鈣、鉍及/或鑼系金屬)及/或其氫化物將對應閥金屬氧化物粉末還原以製造閥金屬粉末還原之方法，其特徵在於該還原作用係在 5 至 110 hPa 之該還原金屬/金屬氫化物的蒸汽分壓下進行，而且在所有或部分還原過程期間，該反應室的總壓係小於 1000 hPa。

該還原金屬的蒸汽壓較佳係小於 80 hPa，特佳係介於 8 與 50 hPa 之間。

較佳係使用鎂及/或氫化鎂作為還原金屬。

還原作用較佳係在惰性載氣的存在下進行，該載氣的分壓較佳係 50 至 800 hPa，特佳係小於 600 hPa，特佳係 100 至 500 hPa。

惰性氣體如氦氣、氖氣、氬氣或其混合物係適合作為惰性載氣。較佳係添加少量氬氣。較佳係在將該載氣導入反應器之前或期間，先將其預熱至該反應器溫度，藉此防止該還原金屬蒸汽凝結。

該反應室的總壓係由該還原金屬/金屬氫化物之蒸汽壓及該惰性載氣之分壓所構成，而且根據本發明，較佳地其在至少部分還原時間係低於 1000 hPa(1 巴)。例如，至少一半的還原時間，較佳係至少 60%之還原時間，該總壓係低於 1000 hPa(1 巴)。

較佳地，該總壓在至少部分還原時間係介於 55 與 910 hPa 之間，特佳係介於 105 與 610 hPa 之間。

該反應器溫度係保持在或稍微高於確立還原金屬之蒸汽壓的溫度，但至少在仍可適當地快速進行還原作用之溫度下。使用較佳還原劑機制時，該反應器溫度較佳係 680 至 880°C，較佳係低於 850°C，特佳係 690 至 800°C，更佳係低於 760°C。

本發明較佳係用於製造鈮或鈮粉末，特別是將五氧化鈮粉末還原成鈮粉末或將五氧化鈮粉末還原成鈮粉末。

本發明因此亦提供一種藉由還原金屬(如鹼金屬、鋁、鎂、鈣、鋇及/或鑼系金屬)及/或其氫化物(特別是鎂)之蒸汽，較佳係在惰性載氣下還原五氧化鈮以製造鈮粉末之方法，其特徵在於該還原作用係在 5 至 110 hPa 之該還原金屬/金屬氫化物的蒸汽分壓下進行，而且在所有或部分還原過程期間，反應室的總壓係小於 1000 hPa。

還原作用及還原金屬蒸汽之產生較佳係在相同反應器中進行，因此該反應器溫度亦決定該還原金屬的蒸汽壓。

根據 ASTM B 822(Malvern MasterSizer S_μ)所測得之粒徑分布為 D10: 3 至 25 微米、D50: 15 至 80 微米及 D90: 50 至 280 微米且根據 ASTM D 3663 所測得之表面積(BET)為 0.05 至 0.5 平方米/克的多孔、海綿狀粉末較佳係用作五氧化鈮粉末。

還原作用完成時，在冷卻至低於 100°C 之溫度並以酸及水洗掉所形成之還原金屬氧化物後，所獲得之金屬粉末係經由受控地將氧逐漸導入反應器中以氧化該粉末粒子表面的方式鈍化。

在此方法中，獲得比表面積為 6 至 15 平方米/克，較佳係 8 至 14 平方米/克之鉬粉末，其實質維持粒子已具極佳機械安定性之起始氧化物的粒徑分布。鈍化後，該鉬粉末之氧含量係約 3000 微克/平方米。

本發明容許將還原溫度降低至 680 至 880°C 而無實質增加還原時間。若使用一次粒徑(以球形基本粒子為例時，為直徑，以非球形基本粒子為例，則為最小尺寸)為 0.1 至 5 微米之鉬或鉬氧化物集結粉末，介於 6 與 12 小時之間，較佳係高達 9 小時之還原時間是足夠的。特別地，較低反應溫度可節省可觀能量並保護還原所需之製程設備。

在該還原作用期間，較佳係逐漸增加該還原金屬之蒸汽分壓以補償因所用閥金屬粉末下降的氧含量而降低之還原速率及放熱特徵。例如，以鎂為例，在還原作用開始時，蒸汽壓測定溫度係在 700 至 750°C 之範圍內並於還原作用結束時增加至範圍從 750 至 850°C 之溫度。該溫度較佳係以 50 至 100°C 之差距增加。

該方法可以穩定的氣體壓力，即在密閉反應器中進行，其中該反應器包含操作溫度下氣體分壓所需之惰性載氣量。但是，該惰性載氣較佳係流過該反應器及欲還原氧化物之多孔床。這可藉自反應器一點連續地或間斷地排掉惰性載氣或經由適當壓力控制閥將惰性載氣連續地或間歇地供入反應器一點的方式達到，其中該還原金屬或金屬氮化物之蒸發源係位於該惰性載氣流過氧化物床之方向的上游，其中該蒸發源的位置係與欲還原之氧化物床不同。

根據本發明較佳具體表現，該還原作用係在該惰性載氣下降的分壓下進行，該最終壓力為 50 至 250 hPa，特佳係 50 至 150 hPa。

根據一加工替代例，在反應開始時，可提高該氣體壓力至正常壓力以上，因此該金屬或氮化物蒸氣之初擴散速率係隨該氧

化物仍高之氧含量而降低。此防止因放熱特性而初加熱該氧化物粉末。例如，該惰性載氣之壓力可介於 1000 與 2000 hPa 之間，較佳係高達 1500 hPa。

在惰性載氣之脈動分壓下進行該還原作用亦為佳，該分壓較佳係以 100 至 150 hPa 之振幅在 50 至 500 hPa 之平均壓力附近振盪。該振盪頻率最好為 20 至 300 秒，特佳係 30 至 120 秒。這使不含鎂之惰性載氣被抽出該床之孔洞中，而含鎂惰性載氣係被注入該孔洞。

藉由本質上已知方法，利用去氧化主要結構，粗粒化，壓緊形成陽極結構、燒結該陽極結構以形成陽極主體、塑模及塗布輔助電極，根據本發明所獲得具有大比表面積之鋁粉末係適合用於比電容在 200,000 至 300,000 $\mu\text{FV}/\text{克}$ 範圍內之電解電容器的製造中。

亦發現若其以至少 2.5 倍，較佳係至少 3 倍，特佳係 4 至 6 倍進行主要結構化，所獲得之鋁粉末係理想地適合用於比電容在 60,000 至 160,000 $\mu\text{FV}/\text{克}$ 範圍內之電容器的製造中，換言之，該比表面積係以 2.5 至 3 倍，較佳係以 4 至 6 倍降低。該主要結構粗粒化係藉該鋁粉末與超過化學計量之鎂(相對於該等粉末之氧含量)混合並在惰性氣體下加熱之的方式進行。

根據本發明，在主要結構粗粒化後，可獲得比表面積為 0.9 至 6 平方米/克，較佳係 0.9 至 4 平方米/克之鋁粉末，其係由平均最小尺寸為 0.15 至 0.8 微米之主要結構集結物所組成，該集結粒子係呈現極佳安定性，其係歸因於該基本粒子間之安定燒結橋。

根據本發明具有已粗粒化之主要結構的鋁粉末較佳係由具有下列根據 ASTM B 822(Malvern MasterSizer S_{μ})之粒徑分布的集結物所組成：D10 值為 5 至 30 微米、D50 值為 20 至 100 微米且 D90 值為 40 至 250 微米，該粒徑分布實質上對應於該氧化物還原的鋁粉末之粒徑分布。

特別發現如根據 ASTM B 822(Malvern MasterSizer S μ)之 D50 與超音波處理後之 D50 值(D50_{US} 值)的比率所量得，該粉末集結物對超音波處理呈現高度集結安定性。

本發明因此也提供對超音波處理具有安定性之鈮粉末，其特徵在於 D50/D50_{US} 之比率係小於 2，較佳係小於 1.5。為了測定此值，足量的鈮粉末係分散在含有 30 毫克潤濕劑 Daxad 11 之 700 毫升水中，同時攪拌之直到光減弱係在約 20%範圍內以避免測量方法期間雷射光束多重反射。然後懸浮液中鈮粉末的濃度係約 0.02 至 0.05 體積%。然後根據 ASTM B 822 測定 D50 值。然後以超音波產生器在 MasterSizer S μ 上導入 60 瓦之超音波功率並另外攪拌 5 分鐘。這使集結粒子間之弱燒結橋因粒子衝擊而斷裂。較長的超音波暴露時間使粒子分布不再變化。然後再根據 ASTM B 822 測定 D50 值("D50_{US} 值")。

本發明亦提供製造該等具有高集結安定性之鈮粉末的方法，其特徵在於在第一步驟中，於 5 至 110 hPa 之蒸汽分壓下藉由還原金屬蒸汽將五氧化鈮還原成鈮金屬，冷卻後鈍化該粉末，使其無附著還原金屬之氧化物，然後藉與鎂混合及加熱至 680 至 850°C 粗粒化其主要結構。

【實施方式】

實例 1 至 16

A)五氧化鈮之還原作用

使用一部分燒結起始物五氧化鈮微粒，其平均一次粒徑為約 0.01 微米(由 SEM 影像(SEM=掃描電子顯微鏡)目視測得)、根據 ASTM B 822(Malvern MasterSizer S μ)所測得之粒徑分布對應於 D10 值為 17.8 微米、D50 值為 34.9 微米及 D90 值為 71.3 微米和根據 ASTM D 3663 所測得之比表面積(BET)為 0.14 平

方米/克。該各個粉末粒子皆是高度多孔的。由 SEM 影像可見該等粒子係由平均直徑為 2.4 微米之近球形基本粒子的高度燒結集結物所組成。圖 2 顯示起始物五氧化物之 SEM 影像。

將起始物五氧化釷置於坩鍋上方包覆釷片之反應器中釷線所製成的網目上，其中該坩鍋包含 1.1 倍化學計量(相對於該五氧化物之氧含量)的鎂。以烘箱加熱反應器。在該反應器中，含鎂坩鍋下方有一氣體入口孔，而且在該五氧化釷床上方有一氣體離開孔。烘箱之內部氣體壓力可藉穿過烘箱壁之分接管線測得。緩慢流過烘箱之氬氣係用作保護氣體。在開始加熱至還原溫度之前，以氬氣清洗反應器。在到達還原溫度之前，確立還原用之氬氣壓力。反應完成時及在冷卻該反應器後，將空氣逐漸導入反應器中以鈍化金屬粉末以防燃燒。所形成的氧化鎂係藉硫酸，然後以去離子水清洗之，直到其被中和為止而除去。

表 1 顯示實例 1 至 16 在冷卻及鈍化後所得粉末之還原條件及特性。該"MasterSizer D10、D50、D90"值係根據 ASTM B 822 所測得。右欄亦顯示已還原釷相對於比表面積之氧含量，即以 ppm 表示之氧含量與根據 BET 所量得之比表面積的比率。需要約 3000ppm/(平方米/克)之表面氧含量，因為否則釷粉將具發火性並將與週遭空氣接觸時燃燒。

實例 1 至 9 實質上係在固定氬氣壓力及固定反應器溫度下進行。反應器溫度亦定義鎂蒸氣分壓：在 700°C 下 8 hPa，在 750°C 下 19 hPa，在 780°C 下 29 hPa，在 800°C 下 39 hPa，在 840°C 下 68 hPa，在 880°C 下 110 hPa。

圖 3 顯示根據實例 9 之產物的 SEM 影像。圖 4 顯示根據實例 3 之產物的 SEM 影像。

在實例 10 至 13 中，還原作用實質上分別係在 700、750、800 及 850°C 之固定反應器溫度下進行，但是還原作用起初係在 1.5 大氣壓之較高氬氣壓力下進行 1.5 小時，然後在由 850 hPa 下降至 100 hPa 之氬氣壓力下進行 4.5 小時。該壓力及溫

度的變化係表示於圖 1 中。還原開始時之高壓使還原速率在放熱反應開始時變慢，總體上造成平穩的還原速率。

實例 14 至 16 係在實質上以 7 小時分別由 700 至 780°C、720 至 800°C 及 730 至 800°C 均勻上升之溫度下進行。

由 MasterSizer D10、D50 及 D90 值可見，所有樣品中該一次粒徑如粒徑分布係大約保持固定。但是，該比表面積係視還原金屬之蒸汽分壓而定。所有樣品之氧含量實質上係約 3000 微克/平方米(ppm/(平方米/克)表面積，即氧含量幾乎不超過所需氧含量以防止粉末與週遭空氣接觸而燃燒。

然後該等樣品在超音波槽中接受一標準化處理，其中集結物間之弱燒結橋係被破壞。測定超音波處理後之粒徑分布產生同樣表示於表中之 $D10_{US}$ 、 $D50_{US}$ 及 $D90_{US}$ 值。 $D50/D50_{US}$ 之比例可視為一項還原期間所產生燒結橋之安定性的相對測量。可見即使在還原後，該燒結橋之安定性明顯較大，進行還原作用之溫度較低。

B) 鈹粉末之去氧化作用

實例 1 至 16 之粉末係以磷酸二氫銨溶液飽和之並乾燥之，因此獲得 150ppm 之磷摻雜量。

然後該等粉末與 1.2 倍化學計量之鎂(相對於其個別氧含量)混合並在氫保護氣體下加熱至 700°C 或 800°C 達 2 小時，冷卻之，鈍化之，清洗之使其不含氧化鎂並經網目尺寸為 300 微米之篩網磨入。所得粉末之粒徑分布(如根據 ASTM B 822 之 D10、D50 及 D90 值並標準化超音波處理後之對應值)及比表面積係表示於表 2 中。

該等粉末係用於製造壓縮密度為 5.0 克/立方厘米且量得直徑為 3 釐米及長度為 3.96 釐米之壓縮物，其中在加入該等粉末之前，將厚度為 0.2 釐米之鈹線插入擠壓模中作為接觸線。

在高真空中 1210°C 下燒結該壓縮物達 10 分鐘。

將陽極主體浸在 0.1% 磷酸中並在限制在 150 毫安培之電流強度及高達 16 伏特之形成電壓下形成。電流強度下降後，使該電壓另外持續 1 小時。由 18% 硫酸組成之陰極係用於測量電容器特性。測量係以 120Hz 之交替電壓進行。

比電容及剩餘電流係表示於圖 2 中。

表 1

實 例 編號	還原條件			產物特性								
	氣 體 壓力	反 應 器 溫 度	還 原 時間	比 表 面積	MasterSizer			O ₂ 含 量	US ¹ 後之 MasterSizer			D50/D
	hPa	°C	小時	平 方 米/克	D10 微米	D50 微米	D90 微米	微克/ 平 方 米	D10 _{US} 微米	D50 _{US} 微米	D90 _{US} 微米	50 _{US}
1	50	700	8	13.4	14.6	30.5	52.7	3441	0.59	12.7	28.3	2.40
2	200	750	8	10.1	16.0	33.1	66.0	2765	0.59	13.6	33.7	2.43
3	350	750	8	12.3	14.9	31.1	53.4	3064	0.58	10.1	29.7	3.08
4	500	780	8	7.3	14.2	29.7	49.7	4063	0.53	9.5	24.1	3.13
5	500	840	8	6.3	12.9	26.9	43.7	2492	0.53	8.0	23.5	3.36
6	550	860	8	4.4	11.8	26.8	44.8	2654	0.61	8.2	25.9	3.27
7	580	880	8	4.7	9.3	26.6	48.4	2787	0.55	5.9	21.8	4.51
8	580	900	8	3.8	16.2	32.7	59.7	2872	0.67	6.3	19.2	5.19
9	1000	940	8	2.7	16.7	34.6	60.3	2798	0.71	14.1	27.7	2.45
10	參 見 圖 1	D, 圖 1	參 見 圖 1	12.9	15.7	37.2	61.7	3362	0.61	13.2	29.7	2.82
11	參 見 圖 1	C, 圖 1	參 見 圖 1	9.7	14.3	35.6	58.7	3257	0.63	11.3	26.8	3.15
12	參 見 圖 1	B, 圖 1	參 見 圖 1	7.3	16.1	38.5	62.2	2912	0.55	10.5	25.7	3.67
13	參 見 圖 1	A, 圖 1	參 見 圖 1	5.9	17.2	40.2	59.5	2974	0.58	11.2	27.1	3.59
14	250	700-> 780	7	11.7	16.8	39.5	58.3	3196	0.60	14.6	31.3	2.71
15	350	720-> 800	7	10.2	18.2	42.9	63.7	3027	0.64	15.1	32.4	2.84

16	450	730-> 800	7	10.4	16.9	43.4	62.6	3065	0.63	15.0	33.6	2.89
----	-----	--------------	---	------	------	------	------	------	------	------	------	------

1 : US : 超音波處理

表 2

實 例 編號	去 氧	主要結構粗粒化後之產物特性								電 容 器	
	化 溫	MasterSizer			US ¹ 後之 MasterSizer			D50/ D50 _{US}	比 表 面 積	比 電 容	比 剩 餘 電 流
	度	D10	D50	D90	D10 _{US}	D50 _{US}	D90 _{US}				
	°C	微米	微米	微米	微米	微米	微米		平 方 米/克	μFV/克	nA/μ FV
1	700	18.9	49.9	215.9	12.3	40.6	72.3	1.23	2.79	142084	1.22
2	700	18.5	39.9	216.7	6.9	23.9	74.6	1.67	3.02	153836	0.49
3	700	18.3	38.7	313.3	7.1	25.0	71.8	1.55	2.89	144489	1.42
4	700	15.9	32.4	75.5	0.89	17.1	40.1	1.89	3.11	156347	0.67
5	800	14.2	28.8	47.8	0.79	15.8	32.1	1.82	1.83	103484	0.46
6	800	15.2	31.4	67.1	1.52	15.9	38.5	1.98	1.87	106705	0.64
7	800	18.8	35.8	67.1	0.96	18.7	43.4	1.91	1.92	107931	0.86
8	700	18.9	36.5	72.8	1.05	15.2	47.5	2.40	2.90	145131	0.97
9	800	17.3	34.8	63.2	6.38	16.5	51.2	2.11	1.90	105393	0.46
10	700	17.9	40.6	201.5	10.1	30.1	70.7	1.35	2.85	140711	1.35
11	800	18.1	41.7	199.7	11.3	27.6	71.8	1.51	1.93	101444	1.01
12	800	16.1	31.8	80.4	1.03	20.1	42.3	1.58	1.81	100913	0.68
13	700	15.4	31.5	140.9	1.95	15.2	41.4	2.07	3.05	150709	0.88
14	800	17.7	39.3	190.7	8.4	29.8	69.5	1.32	1.68	96631	1.21
15	800	17.9	40.5	180.3	11.7	29.1	70.5	1.39	1.75	98770	1.41
16	700	17.8	36.3	187.8	6.3	21.1	65.3	1.72	2.99	143576	1.29

¹ : US : 超音波處理

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種藉由汽狀還原金屬及/或其氫化物，較佳係在惰性載氣的存在下將對應閥金屬氧化物粉末還原以製造閥金屬粉末，特別是鈮及鉭粉末之方法，其中該還原係在 5 至 110 hPa 之該還原金屬/金屬氫化物的蒸汽分壓及小於 1000 hPa 之總壓下進行，而且可依此方式獲得之鉭粉末具有粉末集結粒子之高安定性。

六、英文發明摘要：

Process for the production of valve metal powders, in particular niobium and tantalum powder, by reduction of corresponding valve metal oxide powders by means of vaporous reducing metals and/or hydrides thereof, preferably in the presence of an inert carrier gas, wherein the reduction is performed at a vapour partial pressure of the reducing metal/metal hydride of 5 to 110 hPa and an overall pressure of less than 1000 hPa, and tantalum powder obtainable in this way having a high stability of the powder agglomerate particles.

十一、圖式：

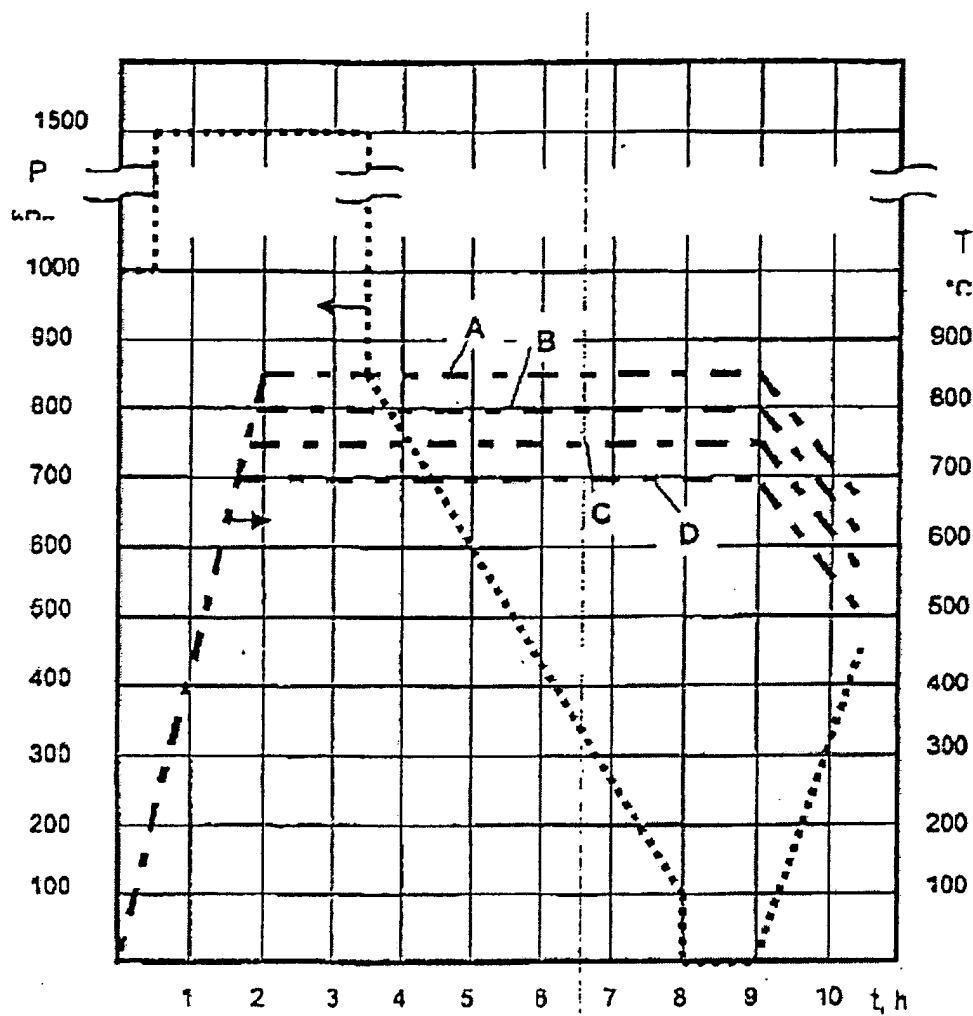


圖 1

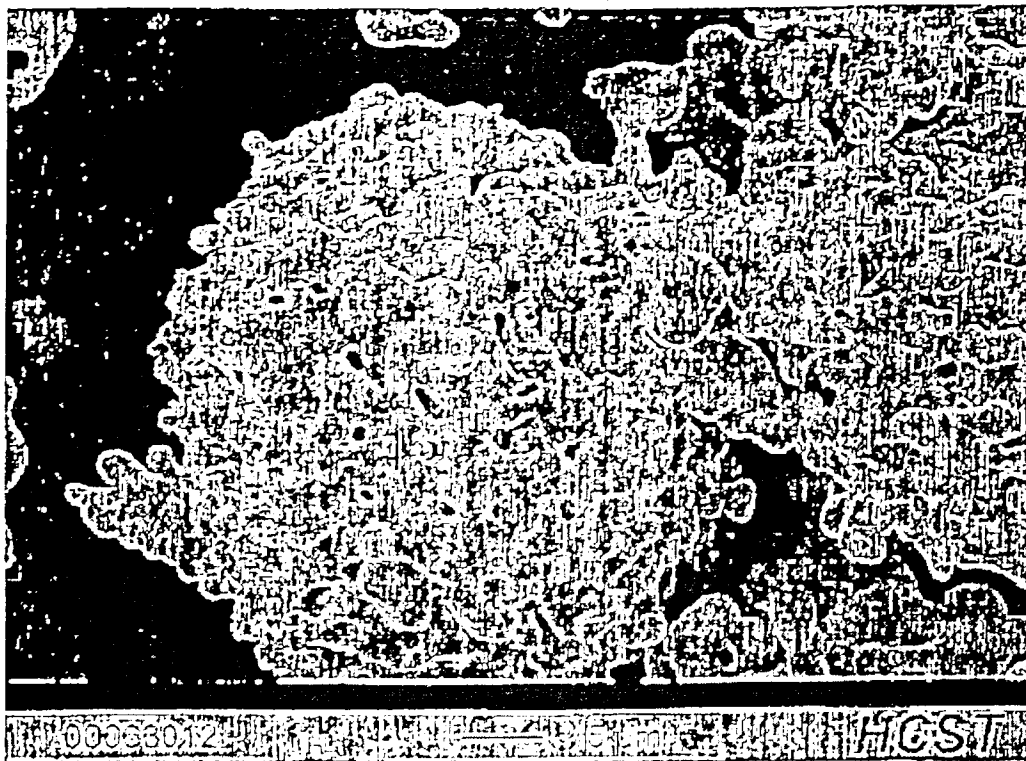


圖 2

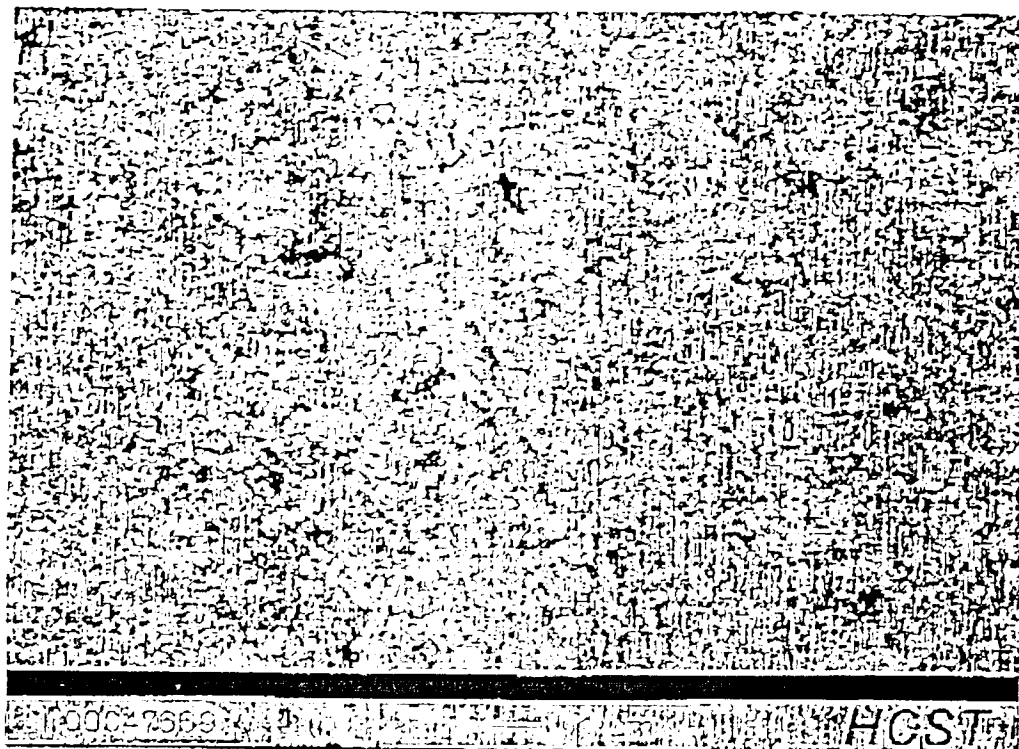
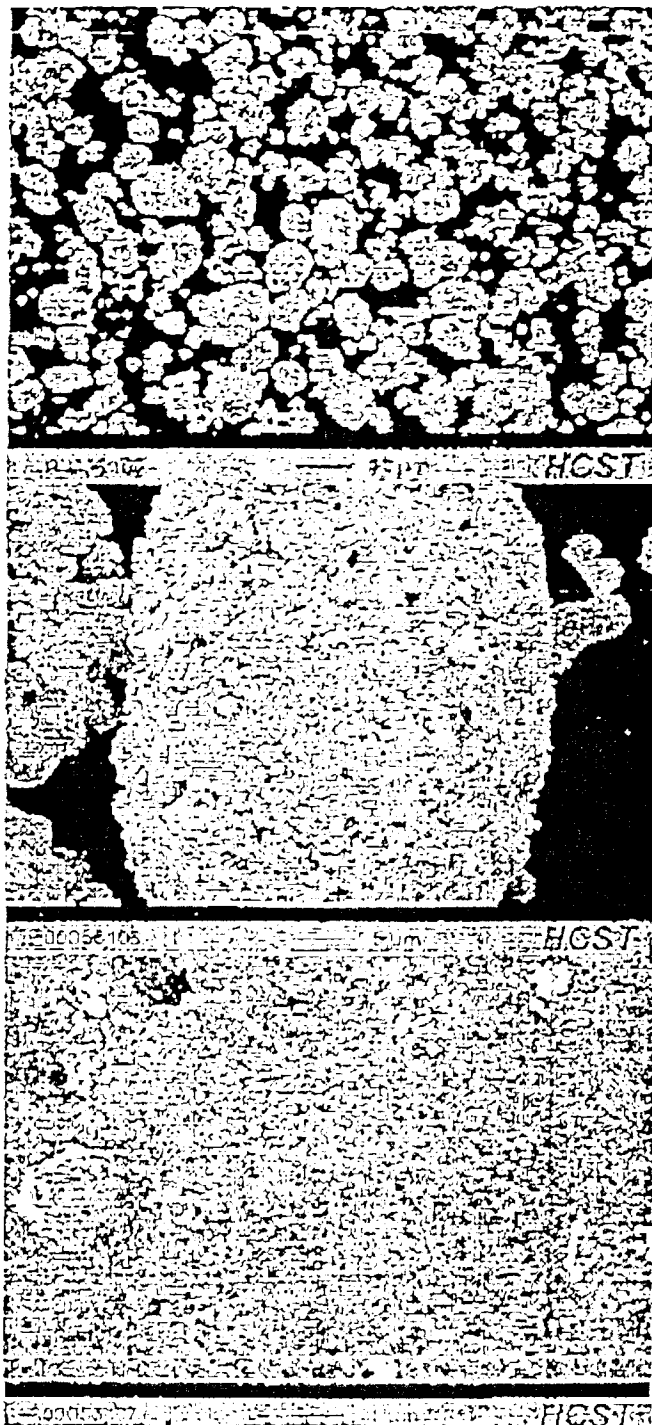


图 3



4

七、指定代表圖：

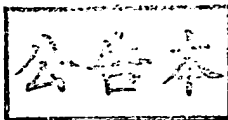
(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無



發明專利說明書

99年8月30日修正替換頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94112792

※ 申請日期：94.4.22

※IPC 分類：C22B 5/2 (2006.01)

B22F 9/2 (2006.01)

H01G 9/42 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造鈮及鉭粉末之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF NIOBIUM AND TANTALUM
POWDER

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. H.C.史達克有限公司/H. C. STARCK GMBH
2. 史達克技術有限公司/H. C. STARCK - V TECH LTD.

代表人：(中文/英文)(簽章)

1. 克勞斯維茲/CLAUSWITZ, KAI-UWE
普絲德涵/PRIESTERJAHN, CHRISTINE
2. 小島滿清/KOJIMA, MITSUKIYO
傳田岳史/DENDA, TAKESHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 德國古斯樂區史力克街 78-91 號
IM SCHLEEKE 78-91, 38642 GOSLAR, GERMANY
2. 日本東京都大田區大森北二丁目 1-1
OHMORI NM BLDG. 1-1, OHMORI KITA 2-CHOME, OHTA-KU,
TOKYO 143-0016, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

1. 德國/GERMANY
2. 日本/JAPAN

94年11月16日修正補充

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1.哈穆特/HAAS, HELMUT

2.巴里曲/BARTMANN, ULRICH

3.古目谷忠/KOMEYA, TADASHI

4.佐藤延介/SATO, NOBUYUKI

國 籍：(中文/英文)

1.-2.為德國/Germany

3.-4.為日本/Japan

94年11月16日修正補充

專利申請案第 94112792 號
ROC Patent Application No.94112792
修正之中文說明書第 17 頁替換頁 - 附件(一)
Amended Page 17 of the Chinese Specification - Encl.(I)
(民國 94 年 11 月 16 日送呈)
(Submitted on November 16, 2005)

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示實例 10 至 13 之溫度及壓力條件，其中 A 線係指實例 13、B 線係指實例 12、C 線係指實例 11、D 線係指實例 10。

圖 2 顯示起始五氧化物之 SEM 影像。

圖 3 顯示根據實例 9 之產物的 SEM 影像。

圖 4 顯示根據實例 3 之產物的 SEM 影像。

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種藉由汽狀還原金屬及/或其氫化物將對應閥金屬氧化物粉末還原以製造閥金屬粉末之方法，特徵在於該還原作用係在 5 至 110 hPa 之該還原金屬/金屬氫化物的蒸汽壓下進行，而且在所有或部分還原過程期間，該反應室的總壓係小於 1000 hPa。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，特徵在於該還原金屬之蒸汽壓係小於 80hPa。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，特徵在於該還原金屬之蒸汽壓係介於 8 與 50hPa 之間。
4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，特徵在於鈦、鋯、鉛、釩、鈮、鉭、鉬及/或鎢之氧化物，較佳為鈮及/或鉭之氧化物係用作閥金屬氧化物。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，特徵在於五氧化鉭係用作閥金屬氧化物。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，特徵在於該還原作用係在惰性載氣的存在下進行。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，特徵在於該惰性載氣之分壓為 50 至 800 hPa，較佳係小於 600 hPa，特佳係 100 至 500 hPa。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，特徵在於該還原金屬或氫化物來源的位置係與該欲還原之閥金屬氧化物不同。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，特徵在於鎂蒸氣係用作該氣態還原金屬。
10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，特徵在於五氧化鉭係用作閥金屬氧化物粉末，而且所製得之鉭金屬粉末係在另一步驟中與鎂混合並加熱至 680 至 850°C，因此在後續處理之前，該鉭金屬粉末之比表面積係降低至小於該鉭金屬粉末之比表面積的 1/3。
11. 一種製造鉭粉末之方法，由此方法可在 1200 至 1250°C 下藉由壓縮及燒結製得比電容為 60,000 至 160,000 $\mu\text{FV/克}$ 之電容器，特徵在於五氧化鉭粉末係在 5 至 110 hPa 之蒸汽壓及低於 880°C 之溫度下藉由鎂蒸汽還原，因此製得比表面積為 6 至 15 平方米/克之金屬粉末，然後在 680 至 850°C 之溫度下與稍微超過化學計量之鎂混合後，該金屬粉末之表面係以至少 3 至 0.9 至 4 平方米/克之倍數還原。