

(11) Número de Publicação: **PT 1144147 E**

(51) Classificação Internacional:

**B22F 1/00** (2007.10) **B22F 9/22** (2007.10)  
**H01G 4/08** (2007.10)

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

---

(22) Data de pedido: **1999.05.05**

(30) Prioridade(s): **1998.05.06 US 73488**  
**1998.07.13 DE 19831280**

(43) Data de publicação do pedido: **2001.10.17**

(45) Data e BPI da concessão: **2008.12.03**  
**014/2009**

(73) Titular(es):

**H.C. STARCK, INC.**  
**45 INDUSTRIAL PLACE NEWTON, MA 02461-**  
**1951** **US**  
**H.C. STARCK GMBH** **DE**

(72) Inventor(es):

**KARLHEINZ REICHERT** **DE**  
**OLIVER THOMAS** **DE**  
**LEONID N. SHEKHTER** **US**  
**TERRANCE B. TRIPP** **US**  
**LEONID L. LANIN** **US**

(74) Mandatário:

**MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA**  
**RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA** **PT**

---

(54) Epígrafe: **MÉTODO DE PRODUÇÃO DE PÓS METÁLICOS POR REDUÇÃO DOS ÓXIDOS, PÓS DE NB E NB-TA E ÂNODO DE CONDENSADOR OBTIDO COM OS MESMOS**

(57) Resumo:

**RESUMO****"MÉTODO DE PRODUÇÃO DE PÓS METÁLICOS POR REDUÇÃO DOS  
ÓXIDOS, PÓS DE Nb E Nb-Ta E ÂNODO DE CONDENSADOR OBTIDO COM  
OS MESMOS"**

Pó de metal de Ta e/ou Nb, com ou sem um ou outros metais do grupo Ta, Nb, Ti, Mo, W, V, Zr e Hf, é transformado numa forma de pó fino através da redução do óxido de metal por meio de contacto com um agente de redução gasoso, preferencialmente um metal alcalino-terroso, até próximo da redução completa, lixiviação, desoxidação adicional e aglomeração, sendo o pó assim produzido sinterizável numa forma de ânodo de condensador e processável para outras utilizações.

### DESCRIÇÃO

#### **"MÉTODO DE PRODUÇÃO DE PÓS METÁLICOS POR REDUÇÃO DOS ÓXIDOS, PÓS DE Nb E Nb-Ta E ÂNODO DE CONDENSADOR OBTIDO COM OS MESMOS"**

#### **Campo e Antecedentes da Invenção**

Esta invenção relaciona-se com a produção de pós de tântalo, nióbio e outros metais e suas ligas através da redução do correspondente óxido de metal com metais activos gasosos tais como Mg, Ca e outros materiais de redução elementares e compostos, na forma gasosa.

O tântalo e o nióbio são membros de um grupo de metais que são difíceis de isolar no estado livre devido à estabilidade dos seus compostos, especialmente de alguns dos seus óxidos. Uma revisão dos métodos desenvolvidos para produzir tântalo servirá para ilustrar a história de um processo de fabrico típico destes metais. O pó de metal de tântalo foi produzido pela primeira vez à escala comercial na Alemanha no início do Século 20 através da redução do sal duplo, heptafluorotantalato de potássio ( $K_2TaF_7$ ) com sódio. Pedaços pequenos de sódio foram misturados com o sal contendo tântalo e selados num tubo de aço. O tubo era aquecido na parte superior com um queimador de anel e, após ignição, a redução prosseguia rapidamente ao longo do tubo. A mistura reaccional era deixada arrefecer e a massa sólida, consistindo de pó de metal de tântalo,  $K_2TaF_7$  por reagir e sódio, e outros produtos da redução era removido manualmente utilizando um cinzel. A mistura era triturada e em seguida lixiviada com ácido diluído para separar o tântalo dos componentes. O processo era difícil de

controlar, perigoso e produzia um pó grosseiro contaminado, mas indicou contudo o caminho para o que veio a ser o meio principal de produção de tântalo de pureza elevada nos anos seguintes.

A produção comercial de metal de tântalo nos Estados Unidos começou nos anos de 1930. Uma mistura fundida de  $K_2TaF_7$  contendo óxido de tântalo ( $Ta_2O_5$ ) era electrolisada a 700 °C numa retorta de aço. Quando a redução estava concluída, o sistema era arrefecido e a massa sólida retirada da célula de electrólise, e em seguida triturada e lixiviada para separar o pó de tântalo grosseiro dos outros produtos reaccionais. O pó dendrítico não era adequado para utilização directa em aplicações para condensadores.

O método moderno de fabrico de tântalo foi desenvolvido no fim dos anos 1950 por Hellier e Martin (Hellier, E. G. e Martin, G. L., Patente US 2950185, 1960). Segundo Hellier e Martin, e centenas de implementações e variações descritas posteriormente, uma mistura fundida de  $K_2TaF_7$  e um sal diluente, tipicamente NaCl, é reduzida com sódio fundido num reactor agitado. Utilizando este sistema era praticável o controlo das variáveis importantes da reacção, tais como temperatura de redução, velocidade da reacção e composição da reacção. Ao longo dos anos, o processo foi refinado e aperfeiçoado até ao ponto em que são produzidos pós de alta qualidade com áreas superficiais superiores a 20 000  $cm^2/g$ , sendo típicos materiais com áreas superficiais na gama de 5000–8000  $cm^2/g$ . O processo de fabrico continua a requerer a remoção dos produtos reaccionais sólidos da retorta, separação do pó de tântalo dos sais por lixiviação e tratamentos como aglomeração para melhorar as propriedades físicas. A maioria dos pós de

tântalo com pureza para condensadores também é desoxidada com magnésio para minimizar o teor de oxigénio (Albrecht, W. W., Hoppe, H., Papp, V. e Wolf, R., Patente US 4537641, 1985). Artefactos de pré-aglomeração de partículas primárias para uma forma de partícula secundária e a dopagem com materiais para aumentar a capacidade (por exemplo, P, N, Si e C) também são conhecidos hoje em dia.

Enquanto a redução de  $K_2TaF_7$  com sódio permitiu a indústria produzir pós de tântalo de elevada qualidade, elevado desempenho tendo, segundo a Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Volume A 26, p. 80, 1993, o consumo de tântalo para condensadores já atingido um nível superior a 50% da produção mundial de tântalo de cerca de 1000 toneladas por ano, ao passo que não tem havido praticamente nenhuma utilização de nióbio para condensadores, mesmo apesar do material em bruto de base para o nióbio ser consideravelmente mais abundante do que para o tântalo e de a maioria das publicações sobre a preparação de pós e métodos de fabrico de condensadores mencionarem o nióbio assim como o tântalo.

Algumas das dificuldades em aplicar aquele processo ao nióbio são as seguintes:

Embora o processo de fabrico do tipo mostrado em Hellier e Martin (US 2 950 185) para a redução de heptafluorotantalato de potássio por meio de sódio numa mistura fundida de sal esteja em princípio disponível para a produção de pós de nióbio de elevada pureza via heptafluoroniobato de potássio, ele não funciona bem na prática. Isto é devido, em parte, à dificuldade de precipitar os correspondentes sais de heptafluoroniobato e

é devido, em parte, à natureza agressivamente reactiva e corrosiva de tais sais, pelo que o nióbio produzido por esse processo é muito impuro. Além disso, o óxido de nióbio é geralmente instável. Ver, por exemplo, N. F. Jackson et al, *Electrocomponent Science & Technology*, Vol. 1, pág. 27-37 (1974).

Consequentemente, o nióbio tem sido utilizado na indústria de condensadores apenas numa expressão muito pequena, predominantemente em áreas com requisitos de qualidade mais baixos.

No entanto, a constante dieléctrica do óxido de nióbio é cerca de 1,5 vezes a de uma camada semelhante de óxido de tântalo, o que deveria em princípio permitir, uma maior capacidade dos condensadores de nióbio, sujeita a considerações de estabilidade e outros factores.

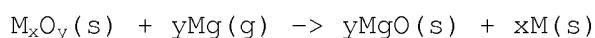
Como para o próprio tântalo, apesar do sucesso do processo de redução de  $K_2TaF_7$ /sódio, existem vários inconvenientes relacionados com este método.

É um processo em lotes sujeito à variabilidade inherente ao sistema; consequentemente é difícil uma coerência de lote para lote. O processamento pós-redução (separações mecânicas e hidro-metalúrgicas, filtração) é complexo, requerendo recursos humanos e de capital consideráveis e é moroso. A eliminação de grandes quantidades de produtos reaccionais contendo fluoretos e cloretos pode ser um problema. Com um significado fundamental, o processo evoluiu até um estado de maturidade pelo que as perspectivas de avanços significativos no desempenho do pó de tântalo produzido são limitadas.

Ao longo dos anos foram feitas tentativas numerosas para desenvolver vias alternativas para reduzir o tântalo e compostos metálicos semelhantes, incluindo compostos de Nb, ao estado metálico (Miller, G. L. "Tantalum e Niobium," London, 1959, pág. 188-94; Marden, J. W. e Rich, M. H., Patente US 1728941, 1927; e Gardner, D., Patente US 2516863 1946; Hurd, Patente US 4687632). Entre estas encontra-se a utilização de metais activos que não o sódio, tais como cálcio, magnésio e alumínio e materiais em bruto tais como pentóxido de tântalo e cloreto de tântalo. Como se observa no Quadro I, abaixo, as alterações negativas da energia livre de Gibbs indicam que a redução dos óxidos de Ta, Nb e outros metais ao estado metálico com magnésio é favorável; a velocidade da reacção e o método determinam a viabilidade de utilização desta abordagem para produzir pós de alta qualidade à escala industrial. Até à data, nenhuma destas abordagens foi significativamente comercializada porque elas não produzem pós de alta qualidade. Aparentemente, a razão destas abordagens terem falhado no passado era porque as reduções eram realizadas misturando os agentes de redução com o óxido de metal. A reacção ocorria em contacto com o agente de redução fundido e em condições de incapacidade para controlar a temperatura de reacções extremamente exotérmicas. Deste modo não é possível controlar a morfologia dos produtos e o teor residual do metal de redução.

**Quadro 1**

**Alteração da Energia Livre de Gibbs para a Redução de  
Óxidos de Metal com Magnésio**



Temperatura °C	Alteração da Energia Livre de Gibbs (Kcal/mole de óxido)					
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>2</sub>
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

A utilização de magnésio para desoxidar ou reduzir o teor de oxigénio do metal de tântalo é bem conhecida. O processo envolve a combinação do pó de metal com 1-3 por cento de magnésio e aquecimento para se alcançar o processo de redução. O magnésio está no estado fundido durante uma parte do tempo de aquecimento. Nesta caso, o objectivo é remover 1000-3000 ppm de oxigénio e produzir apenas uma concentração baixa de MgO. No entanto, quando se reduz uma quantidade muito maior de óxido de tântalo gera-se uma grande quantidade de óxido de magnésio. A mistura de magnésio, óxido de tântalo e óxido de magnésio resultante pode, em condições de temperatura mal controlada, formar complexos de tântalo-magnésio-oxigénio que são difíceis de separar do metal de tântalo.

É um objectivo principal da invenção proporcionar uma nova abordagem para a produção de pós de tântalo e nióbio de alto desempenho, de qualidade para condensador que proporcione um meio para eliminar um ou mais, preferencialmente todos, os problemas da redução de sal duplo tradicional e continuar a processar.

É outro objectivo da invenção permitir um processo de produção contínuo.

É um outro objectivo da invenção proporcionar formas de metal melhoradas.

É outro objectivo proporcionar pós de ligas de nióbio/tântalo de qualidade e morfologia para condensadores.

### **Sumário da Invenção**

Nós constatamos que os problemas da técnica antecedente podem ser eliminados quando os óxidos de metal tais como  $Ta_2O_5$  e  $Nb_2O_5$  e os subóxidos em quantidades maciças são reduzidos com magnésio essencialmente, ou de um modo preferido completamente, na forma gasosa. A fonte de óxido deverá ser essencialmente, ou de um modo preferido completamente, em sólido. O óxido é proporcionado na forma de um sólido poroso com elevado acesso ao longo da sua massa pelo agente de redução gasoso.

Os metais que podem ser produzidos isoladamente ou em misturas múltiplas (co-produzidos) através da presente invenção encontram-se no grupo de Ta, Nb e liga de Ta/Nb, qualquer um destes sozinho ou com a inclusão adicional de

Ti, Mo, V, W, Hf e/ou Zr adicionados ou co-produzidos. Os metais também podem ser misturados ou transformados em ligas durante ou após produção e/ou transformados em compostos úteis de tais metais. Podem ser utilizadas como fontes as respectivas formas de óxidos estável e instável destes metais. As ligas de metal podem ser produzidas a partir de ligas dos precursores óxido resultantes, por exemplo, da coprecipitação de um precursor adequado para o óxido.

As pressões de vapor de alguns dos agentes de redução são dadas a seguir:

Temperatura (°C)	P alumínio (Atmosferas)
2.000	$53, \times 10^{-2}$
2.100	$1,0 \times 10^{-1}$
2.200	$1,9 \times 10^{-1}$
2.300	$3,3 \times 10^{-1}$
2.400	$5,6 \times 10^{-1}$
2.500	$9,0 \times 10^{-1}$
2.600	1,4

Temperatura (°C)	P magnésio (Atmosferas)
800	$4,7 \times 10^{-2}$
850	$8,9 \times 10^{-2}$
900	$1,6 \times 10^{-1}$
950	$2,7 \times 10^{-1}$
1000	$4,8 \times 10^{-1}$
1050	$7,2 \times 10^{-1}$
1100	1,1

Temperatura (°C)	P Cálcio (Atmosferas)
1.000	$1,7 \times 10^{-2}$
1.100	$5,1 \times 10^{-2}$
1.200	$1,3 \times 10^{-1}$
1.300	$2,9 \times 10^{-1}$
1.400	$6,0 \times 10^{-1}$
1.500	1,1

Temperatura (°C)	P lítio (Atmosferas)
1.000	$5,1 \times 10^{-2}$
1.100	$1,4 \times 10^{-1}$
1.200	$3,8 \times 10^{-1}$
1.300	$7,2 \times 10^{-1}$
1.400	1,4

A temperatura de redução varia significativamente em função do agente de redução utilizado. As gamas de temperatura para a redução do óxido de (Ta, Nb) são: com  $Mg_{(gasoso)}$  – 800-1,100 °C,  $Al_{(gasoso)}$  – 1,100-1,500 °C,  $Li_{(gasoso)}$  – 1,000-1,400 °C,  $Ba_{(gasoso)}$  – 1,300-1,900 °C.

Podem ser conseguidas propriedades físicas e morfologias diferentes do pó de metal produzido por redução através de modificações da temperatura e outras condições de processamento dentro da gama de redução eficaz.

Uma forma de realização da invenção inclui um primeiro passo de redução de uma fonte de óxido de metal/metais seleccionado(s) essencialmente para libertar 80-100% (em peso) dos valores de metal ali contido como partículas de pó primário, em seguida lixiviação ou outros passos de hidrometalurgia para separar o metal do óxido de agente de

redução residual e outros produtos secundários da reacção de redução e do agente de redução condensado residual (opcionalmente), seguido de um ou mais passos de desoxidação em condições menos concentradas de reagente do que no primeiro passo de redução grosseira (e com melhor tolerância do estado fundido do agente de redução), seguido de outra separação, consoante necessário.

Uma forma de realização da invenção proporciona um processo de redução em duas etapas para a produção de pós de metal, compreendendo os passos de:

- (a) proporcionar um óxido ou óxido misto do(s) metal/metais, estando o óxido numa forma que é atravessável por gás,
- (b) passar um gás contendo hidrogénio, sozinho ou com diluente gasoso, através da massa a uma temperatura elevada de um modo que origine a redução parcial do(s) óxido(s),
- (c) sendo a porosidade do óxido, temperatura e tempo da reacção de redução seleccionados para remover pelo menos 20% do oxigénio contido no óxido para produzir um subóxido,
- (d) reduzir o subóxido com metal/metais de redução e/ou hidretos de um ou mais metais de redução, reduzindo desse modo de uma forma essencialmente completa o óxido para libertar a parte de metal deste,

de acordo com o que é preparado um pó de metal dispersível de elevada área superficial num processo

que evita essencialmente a utilização de agente de redução fundido na produção de pó de metal ou liga.

Os agentes de redução preferidos utilizados neste processo de redução da primeira forma de realização são Mg, Ca e/ou seus hidretos. É particularmente preferido o Mg.

É preferida a produção de metais de Nb e/ou Ta, opcionalmente na forma de liga um com o outro e/ou com elementos de liga, seleccionados do grupo consistindo de Ti, Mo, W, Hf, V e Zr.

Preferencialmente os metais de redução e/ou hidretos de metal são postos em contacto com o subóxido na forma gasosa.

Os metais de redução preferidos no segundo passo de redução desta segunda forma de realização são Mg e/ou Ca e/ou seus hidretos. É particularmente preferido o Mg.

A temperatura de redução é preferencialmente (para o Mg) seleccionada entre 850 °C até ao ponto de ebulição normal (1150 °C)

O processo de acordo com a presente invenção (ambas as formas de realização) foi especificamente desenvolvido para proporcionar pós de tântalo e nióbio e de ligas de tântalo-nióbio e materiais de Ta/Nb de qualidade para condensadores ou aplicações com requisitos equivalentes de pureza e/ou morfologia. A maior lacuna do estado da técnica é preenchida em parte pela disponibilidade de nióbio de qualidade para condensadores permitida por esta invenção,

mas um segmento da técnica de tântalo é também desse modo melhorada. Em todos os casos o tântalo e/ou nióbio podem ser melhorados pela formação de ligas ou composição com outros materiais durante a reacção de redução de produção do tântalo/nióbio ou numa fase posterior. Entre os requisitos de tais pós está a necessidade de uma estrutura de aglomerado pré-sinterizado de elevada área superficial de partículas primárias aproximadamente esféricas que após prensagem e sinterização originem uma massa porosa coerente que proporcione um sistema interligado de canais de poros com diâmetros gradualmente mais pequenos para permitir uma entrada fácil do electrólito para anodização e da solução de nitrato de manganês  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$  para manganização.

A redução de óxidos com agentes de redução gasosos pelo menos durante a fase inicial da redução permite um fácil controlo da temperatura durante a redução para evitar uma pré-sinterização excessiva. Além disso, em comparação com as propostas do estado anterior da técnica utilizando metais de redução líquidos, a redução controlada com metais de redução doses gasosos não conduzem à contaminação do metal reduzido com o metal de redução por incorporação na matriz do metal reduzido. Constatata-se que essa contaminação ocorre principalmente durante a redução inicial de (no caso de Nb)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em  $\text{NbO}_2$ . Numa primeira análise isto pareceu surpreendente porque o subóxido de nióbio ( $\text{NbO}_2$ ) contém apenas 20% menos de oxigénio do que o pentóxido de nióbio ( $\text{NbO}_{2,5}$ ). Este efeito foi atribuído ao facto do subóxido formar uma matriz cristalina consideravelmente mais densa do que pentóxido. A densidade do  $\text{NbO}_{2,5}$  é  $4,47 \text{ g/cm}^3$ , enquanto a do  $\text{NbO}_2$  é  $7,28 \text{ g/cm}^3$ , isto é, a densidade é aumentada 1,6 vezes pela remoção de apenas 20% do oxigénio. Tendo em consideração as massas atómicas diferentes do

nióbio e oxigénio, uma redução no volume de 42% está associada à redução de  $\text{NbO}_{2,5}$  em  $\text{NbO}_2$ . Consequentemente, os Requerentes declaram (sem restringir desse modo o âmbito da invenção) que o efeito de acordo com a invenção pode ser explicado pelo facto de durante a redução do pentóxido, o magnésio em contacto com o óxido ser capaz de difundir de um modo relativamente fácil para a matriz, onde tem uma mobilidade elevada, enquanto a mobilidade do magnésio na matriz de subóxido é significativamente reduzida. Consequentemente, durante a redução do subóxido o magnésio permanece essencialmente na superfície e permanece acessível ao ataque pelas lavagens ácidas.

Isto aplica-se mesmo no caso de uma redução controlada com magnésio gasoso. Obviamente neste caso a redução também ocorre durante a redução inicial crítica ao subóxido apenas na superfície do óxido, e o óxido de magnésio formado durante a redução não entra no pó de óxido ou subóxido. A temperatura preferida durante a redução com magnésio gasoso situa-se entre 900 e 1100 °C, de um modo particularmente preferido entre 900 e 1000 °C

A temperatura pode ser aumentada até 1200 °C após pelo menos 20% do oxigénio ter sido removido para melhorar a pré-sinterização.

A redução do pentóxido com hidrogénio produz um subóxido o qual já está sinterizado com a formação de aglomerados compreendendo pontes sinterizadas estáveis, as quais têm uma estrutura favorável para serem utilizados como um material para condensadores.

Temperaturas mais baixas necessitam de tempos de redução mais compridos. Além disso, o grau de sinterização dos pós de metal a serem produzidos pode ser ajustado de um modo predeterminável pela escolha da temperatura de redução e tempo de redução. Os reactores são preferencialmente revestidos com uma lâmina de molibdénio ou com um material cerâmico o qual não é reduzido por  $H_2$ , para evitar a contaminação.

Além do mais, o tempo de redução e a temperatura de redução deverão ser seleccionados de modo a que pelo menos 20% do oxigénio seja removido do pentóxido. Maiores graus de redução não são prejudiciais. No entanto, geralmente não é possível reduzir mais de 60% do oxigénio em escalas de tempo praticáveis e a uma temperatura tolerável.

Depois de se atingir um grau de redução de 20% ou mais, encontra-se presente o subóxido. De acordo com esta forma de realização do processo o produto de redução é ainda preferencialmente mantido (recozido) durante algum tempo, muito preferencialmente durante cerca de 60 até 360 minutos, a uma temperatura superior a 1000 °C. Parece que este permite que se forme e estabilize a nova estrutura cristalina densa. Uma vez que a velocidade de redução diminui muito consideravelmente com o grau de redução, é suficiente aquecer o subóxido à temperatura de redução sob hidrogénio, opcionalmente com uma ligeira diminuição na temperatura. Tempos de redução e recozimento de 2 até 6 horas na gama de temperatura de 1100 até 1500 °C são tipicamente suficientes. Além disso, a redução com hidrogénio tem a vantagem de impurezas tais como F, Cl e C, as quais são críticas para aplicações em condensadores,

serem reduzidas a menos de 10 ppm, preferencialmente menos de 2 ppm.

O subóxido é subsequentemente arrefecido até à temperatura ambiente (<100 °C) no equipamento de redução, o pó de subóxido é misturado com pós dos metais de redução ou hidretos de metal finamente divididos e a mistura é aquecida sob um gás inerte até à temperatura de redução da segunda etapa. Os metais de redução ou hidretos de metal são preferencialmente utilizados numa quantidade estequiométrica em relação ao oxigénio residual do subóxido de metal alcalino-terroso e são muito preferencialmente utilizados numa quantidade que está ligeiramente em excesso em relação à quantidade estequiométrica.

Um procedimento particularmente preferido consiste da utilização de um leito agitado na primeira etapa e de realizar a segunda etapa, sem arrefecimento intermediário, no mesmo reactor introduzindo os metais de redução ou hidretos de metal. Se for utilizado magnésio como o metal de redução, o magnésio é preferencialmente introduzido como magnésio gasoso, uma vez que deste modo a reacção para formar o pó de metal pode ser facilmente controlada.

Depois de estar concluída a redução a metal segundo o processo de redução de uma etapa ou duas etapas, o metal é arrefecido e o gás inerte é subsequentemente feito passar através do reactor com um teor de oxigénio gradualmente crescente para desactivar o pó de metal. Os óxidos dos metais de redução são removidos de um modo conhecido na técnica por lavagem com ácidos.

São preferencialmente utilizados pentóxidos de tântalo e nióbio na forma de pós finamente divididos. O tamanho de grão primário dos pós de pentóxido deverão corresponder a aproximadamente 2 até 3 vezes o tamanho de grão primário desejado para os pós de metal a serem produzidos. As partículas de pentóxido consistem preferencialmente de aglomerados soltos com tamanhos de partícula médios de 20 até 1000  $\mu\text{m}$ , incluindo uma preferência específica de uma gama mais estreita de tamanho de partícula de, muito preferencialmente, 50 até 300  $\mu\text{m}$ .

A redução de óxido de nióbio com agentes de redução gasosos pode ser realizada num leito agitado ou estático, tal como um forno rotativo, um leito fluidizado, um forno de cremalheira ou num forno de suporte para cozimento deslizante. Se for utilizado um leito estático, a profundidade do leito não deverá exceder 5 até 15 cm, para que o gás de redução possa penetrar no leito. São possíveis profundidades de leito maiores se for utilizado um enchimento de leito através do qual o gás flua a partir de baixo. Para o tântalo, as escolhas do equipamento preferido são descritas no Exemplo 2 e no parágrafo entre os Exemplos 2 e 3, abaixo, por referência às FIGURAS 1-4.

Os pós de nióbio de acordo com a invenção são obtidos na forma de partículas primárias aglomeradas com um tamanho de partícula primária de 100 até 1000 nm, em que os aglomerados têm uma distribuição de tamanho de partícula como determinada por Mastersizer (ASTM-B822) correspondente a  $D_{10} = 3$  até 80  $\mu\text{m}$ , particularmente preferida de 3 até 7  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 20$  até 250  $\mu\text{m}$ , particularmente preferida 70 até 250  $\mu\text{m}$ , muito preferencialmente 130 até 180  $\mu\text{m}$  e  $D_{90} = 30$

até 400, particularmente preferida 230 até 400  $\mu\text{m}$ , muito preferencialmente 280 até 350  $\mu\text{m}$ . Os pós de acordo com a invenção exibem propriedades de fluidez excepcionais e resistências à pressão, que determinam a sua processabilidade para produzir condensadores. Os aglomerados caracterizam-se por pontes sinterizadas estáveis, as quais garantem uma porosidade favorável após processamento para produzir condensadores. A superfície específica BET dos pós de nióbio é de 1,5 até 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferencialmente 2 até 10  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Preferencialmente, o pó de nióbio de acordo com a invenção contém oxigénio em quantidades de 2500 até 4500 ppm/ $\text{m}^2$  de superfície e é de outra maneira de teor baixo em oxigénio, contém até 10 000 ppm de azoto e até 150 ppm de carbono, e sem ter em consideração o teor de metais de liga tem um teor máximo de 350 ppm de outros metais, em que o teor de metal é principalmente o do metal de redução ou do metal do catalisador de hidrogenação. O teor total de outros metais soma a não mais do que 100 ppm. O teor total de F, Cl, S é menor do que 10 ppm.

Podem ser produzidos condensadores a partir dos pós de nióbio que são preferidos de acordo com a invenção, imediatamente após desactivação e crivagem através de um peneiro de tamanho de malha de 400  $\mu\text{m}$ . Depois de sinterizar a uma densidade prensada de 3,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  a 1100 °C e transformar a 40 V, estes condensadores têm uma capacidade específica de 80 000 até 250 000  $\mu\text{FV}/\text{g}$  (como medido em ácido fosfórico) e uma densidade de corrente de fuga específica inferior a 2  $\text{nA}/\mu\text{FV}$ . Depois de sinterizar a 1150 °C e transformar a 40 V, a capacidade específica do

condensador é de 40 000 até 150 000  $\mu\text{FV}/\text{g}$  com uma densidade de corrente de fuga específica inferior a 1  $\text{nA}/\mu\text{FV}$ . Depois de sinterizar a 1250 °C e transformar a 40 V, são obtidos condensadores que têm uma capacidade específica de condensador (como medida em ácido fosfórico) de 30 000 até 80 000  $\mu\text{FV}/\text{g}$  e uma densidade de corrente de fuga específica inferior a 1  $\text{nA}/\mu\text{FV}$ .

Surpreendentemente constatou-se que os condensadores podem ser feitos de pós de liga de Nb/Ta de um modo que os condensadores têm uma capacidade específica consideravelmente maior do que a obtida de condensadores feitos de pós de Nb puro e Ta puro ou prevista para uma liga por interpolação linear simples. As capacidades ( $\mu\text{FV}$ ) de condensadores com ânodos de pó de Nb sinterizado e ânodos de pó de Ta sinterizado com a mesma área superficial são aproximadamente iguais. A razão é que a maior constante dieléctrica da camada isoladora de nióbio óxido (41 em comparação com 26 do óxido de tântalo) é compensada pela maior espessura da camada de óxido por volt (potencial de anodização) formada durante a anodização. A espessura da camada de óxido por volt de Nb é cerca de duas vezes a espessura da formada no Ta (cerca de 1,8 nm/V no caso do Ta e cerca de 3,75 nm/V no caso do Nb). A presente invenção pode proporcionar uma capacidade relacionada com a superfície ( $\mu\text{FV}/\text{m}^2$ ) dos condensadores de pó de liga que é até cerca de 1,5 a 1,7 vezes superior ao valor esperado a partir da interpolação linear entre os condensadores de pó de Nb e os condensadores de pó Ta. Isto parece indicar que a espessura da camada de óxido por volt de potencial de anodização dos pós de liga da invenção é mais próxima do Ta, enquanto a constante dieléctrica da camada de óxido é

mais próxima do Nb. A capacidade anterior, surpreendentemente elevada da liga pode estar associada a uma forma estrutural diferente de óxido dos componentes da liga em comparação com a estrutura dos óxidos nas superfícies dos pós de Nb puro. Na realidade, medições preliminares revelaram que o crescimento da camada de óxido de uma liga de 15% em átomos de Ta-85% em átomos de Nb é quase de 2,75 nm/volt.

Por conseguinte, a presente invenção comprehende ainda, como indicado na reivindicação 34 um pó de liga para ser utilizado no fabrico de condensadores electrolíticos consistindo principalmente de nióbio e contendo até 40% em átomos de tântalo com base no teor total de Nb e Ta. O pó de liga de acordo com a presente invenção deve significar que o componente menor de Ta deve estar presente numa quantidade maior do que a quantidade de impureza corrente no metal de nióbio, por exemplo, numa quantidade superior a 0,2% em peso (2000 ppm, correspondente a 2% em átomos para o Ta).

Preferencialmente, o teor de Ta é pelo menos 2% em átomos de tântalo, particularmente preferido pelo menos 5% em átomos de tântalo, muito preferencialmente pelo menos 12% em átomos de tântalo, com base no teor total de Nb e Ta.

Preferencialmente, o teor de tântalo nos pós de liga de acordo com a invenção é inferior a 34% em átomos de tântalo. O efeito no aumento da capacidade é um crescimento gradual até uma proporção de átomos de Nb em relação aos átomos de Ta de cerca de 3. Teores superiores a 25% em átomos de Ta com base no teor total de Nb e Ta aumentam apenas ligeiramente o efeito.

Os pós de liga de acordo com a invenção têm preferencialmente superfícies BET multiplicadas pela densidade da liga entre 8 e 250  $(\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g}/\text{cm}^3)$ , particularmente preferido entre 15 e 80  $(\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g}/\text{cm}^3)$ . A densidade do material da liga pode ser calculada a partir da respectiva proporção atómica de Nb e Ta multiplicada pelas densidades dos Nb e Ta, respectivamente.

O efeito de aumento da capacidade das ligas não se limita aos pós possuindo a estrutura de grãos esféricos aglomerados. Deste modo, os pós de liga de acordo com a invenção podem ter uma morfologia na forma de flocos aglomerados possuindo uma superfície BET vezes a densidade entre 8 e 45  $(\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g}/\text{cm}^3)$ .

Os pós de liga particularmente preferidos são aglomerados de partículas primárias essencialmente esféricas possuindo uma superfície BET vezes a densidade de 15 até 60  $(\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g}/\text{cm}^3)$ . Os pós de liga (grãos) primários podem ter diâmetros médios entre 100 até 1500 nm, preferencialmente 100 até 300 nm. Preferencialmente, o desvio do diâmetro das partículas primárias em relação à média é inferior a um factor de 2 em ambas as direcções.

Os pós de aglomerado podem ter um tamanho de partícula médio, como determinado segundo a ASTM-B 822 (Mastersizer), como descrito acima para os pós de nióbio.

Os pós de liga particularmente preferido têm uma relação da densidade de Scott e densidade de liga entre 1,5 e 3  $(\text{g}/\text{polegada}^3) / (\text{g}/\text{cm}^3)$ .

Pode ser utilizado qualquer método de produção conhecido na técnica para a produção de pó de tântalo de qualidade para condensador, desde que seja utilizado um precursor que é um precursor de liga contendo nióbio e tântalo aproximadamente na proporção atómica de Nb e Ta desejada na liga de metal em pó em vez do precursor contendo tântalo sozinho. Um processo de fabrico preferido é dado na reivindicação 40.

Os precursores de liga úteis podem ser obtidos a partir da coprecipitação de compostos de (Nb, Ta) de soluções aquosas contendo compostos de Nb e Ta solúveis em água, por exemplo, coprecipitação de oxi-hidrato de (Nb, Ta) a partir da solução aquosa de complexos de heptafluoro pela adição de amoníaco e calcinação subsequente do oxi-hidrato em óxido.

Os pós floculados podem ser obtidos por fusão com feixe de electrões de uma mistura de óxidos de tântalo e nióbio de elevada pureza, redução do lingote fundido, hidretação o lingote a temperatura elevada e trituração da liga frágil, desidretação o pó de liga e transformação do mesmo em flocos. Os flocos são posteriormente aglomerados aquecendo a 1100 até 1400 °C na presença de um metal de redução tal como Mg, opcionalmente com dopagem com P e/ou N. Este processo para o fabrico de pó "derivado de lingote" é geralmente conhecido da US-A 4 740 238 para a produção de pó de tântalo floculado e da WO 98/19811 para pó de nióbio floculado.

Os pós de liga de Nb-Ta particularmente preferidos possuindo a morfologia de grãos esféricos aglomerados são produzidos a partir de óxidos mistos de (Nb, Ta) por redução com agente de redução gasoso como aqui descrito.

Os pós de metal produzidos são adequados para serem utilizados em condensadores electrónicos e outras aplicações incluindo, por exemplo, a produção de compostos electro-ópticos complexos, supercondutores e outros compostos de metal e cerâmicos, tais como estruturas PMN e formas de temperatura elevada de metais e óxido.

A invenção compreende os referidos pós, os métodos de produção desses pós, ânodos de condensadores produzidos a partir desses pós e condensadores contendo os referidos ânodos (ver reivindicações 31 e 32).

A utilização de condensador pode ser acompanhada de outros artefactos conhecidos da produção de condensadores tal como a dopagem com agentes para retardar a densificação do sínter ou, de outro modo, para melhorar a capacidade, fuga e potencial disruptivo do produto final.

A invenção permite vários avanços distintos em diversos dos seus vários campos de aplicação.

Em primeiro lugar, os pós de tântalo de alto desempenho bem conhecidos para preparar electrólitos sólidos de qualidade adequada para computadores/telecomunicações, condensadores de tamanho pequeno (características de capacidade elevada por unidade de volume e desempenho estável) podem ser agora feitos com poupanças líquidas significativas no custo, complexidade e tempo.

Em segundo lugar, podem ser introduzidos outros metais reactivos - especialmente Nb e ligas, por exemplo, Ta-Nb, Ta-Ti, Nb-Ti, como substituição do Ta em condensadores em determinadas aplicações com uma poupança no custo ou como

substituição para o mercado de Al de alta qualidade com um desempenho muito superior, permitindo em particular tamanhos muito mais pequenos para capacidade equivalente e utilização de electrólito sólido. Os condensadores comerciais de electrólito de alumínio utilizam sistemas electrólitos húmidos.

Outros objectivos, características e vantagens serão evidentes a partir da descrição detalhada que se segue de formas de realização preferidas conjuntamente com as figuras apensas nas quais:

#### **Breve Descrição das Figuras**

FIGURAS 1-4 mostram esboços esquemáticos de sistemas de processamento para a prática da presente invenção;

FIGURAS 5A-12C são micrografias de varrimento electrónico (SEMs) de pós produzidos de acordo com a presente invenção, incluindo alguns SEMs do estado da técnica ou exemplos de comparação de pós de metal feitos de outro modo que não o de acordo com a presente invenção;

FIGURAS 13 e 14 são diagramas de fluxo que ilustram várias utilizações do pó e derivados; e

FIGURA 15 é uma representação esquemática de um item final de acordo com a utilização como um condensador (uma das várias formas de utilização em condensadores).

FIGURA 16 é uma correlação da capacidade e área superficial de pós de liga de Ta-Nb relativamente à composição da liga.

### **Descrição Pormenorizada de Formas de Realização Preferidas**

#### **Exemplo 1** (comparação)

Carregou-se uma mistura de  $Ta_2O_5$  e magnésio num tabuleiro de tântalo e cobriu-se com folha de tântalo. A estequiometria do magnésio foi de 109% da requerida para reduzir completamente o óxido de tântalo. A mistura foi aquecida a  $1000^\circ$  durante seis horas numa atmosfera de árgon. A mistura não foi agitada durante o processo de redução. Depois de arrefecer, os produtos foram passivados pela adição programada de oxigénio. O resultado do processo de redução foi um material esponjoso preto que era difícil de partir. O produto foi lixiviado com ácido mineral diluído para eliminar o óxido de magnésio, seco e crivado. O rendimento do material grosseiro (malha +40) foi elevado a 25 por cento. O teor de impurezas de cada (como % ou ppm) e as áreas superficiais (SA,  $cm^2/g$ ) das fracções +40 e -40 são dados no Quadro 1.1, abaixo. Os teores de magnésio e oxigénio foram ambos elevados. A grande percentagem de material grosseiro e a má qualidade do produto tornaram-no inadequado para ser utilizado em aplicações de condensadores.

#### **Quadro 1.1**

	O %	N ppm	C ppm	S ppm	Na ppm	K ppm	Mg ppm	Sa $cm^2/g$
malha +40	7,6	840	21	<5	<1	<10	>7000	17.000
malha - 40	4,7	413	57	<5	<5	<10	>7000	35.000

**Exemplo 2**

No que se refere à FIGURA 1, um leito (3) de 200 grama de pentóxido de tântalo foi colocado numa placa porosa de tântalo 4 suspenso por cima das aparas metálicas de magnésio (5) contidas num barco de tântalo. O recipiente foi coberto com uma tampa de tântalo e colocado numa retorta selada fazendo passar árgon (Ar) através do volume selado via um injector (6). O barco foi aquecido e mantido a 1000 °C durante seis horas numa atmosfera de árgon/magnésio gasoso utilizando um leito (5) de aparas de magnésio sólido mantidas numa região completamente separada do leito de óxido. Depois de arrefecer até à temperatura ambiente, a mistura do produto foi passivada introduzindo misturas de árgon-oxigénio, contendo 2, 4, 8, 15 polegadas (Hg, pressão parcial) de O<sub>2</sub> (g), respectivamente, no forno. Cada mistura esteve em contacto com o pó durante 30 minutos. O tempo de manutenção na última passivação com ar foi de 60 minutos.

O óxido de magnésio foi separado do pó de tântalo por lixiviação com ácido sulfúrico diluído e em seguida lavado com água de pureza elevada para eliminar os resíduos de ácido. O produto era um pó solto. Amostras do produto (designado como Ta GR-2D) são mostradas em micrografias de varrimento electrónico (SEMs) nas FIGURAS 5A, 5B, 5C com ampliações de 15.700, 30.900 e 60.300, respectivamente, efectuadas num microscópio electrónico a funcionar a 15 quilovolts. Uma comparação é dada nas FIGURAS 5D e 5E as quais são SEMs com uma ampliação de 70 000 (x) de pó de tântalo feito por redução com sódio. As propriedades do pó das FIGURAS 5A, 5B, 5C são indicadas no Quadro 2.1, abaixo.

**Quadro 2.1**

Teor dos Elementos Químicos Incluídos (ppm)										Área superficial (cm <sup>2</sup> /g)
O 12.900	N 126	C 75	Cr <5	Fe 23	Ni <5	Na <1	K <10	Ca <2	Si <8	37.600

A proporção da concentração de oxigénio em relação à área superficial foi coerente apenas com o oxigénio superficial, indicando que o óxido de tântalo estava completamente reduzido.

Formas alternativas de reactor em relação ao mostrado na FIGURA 1 (e discutido no Exemplo 2) são mostradas nas FIGURAS 2-4. A FIGURA 2 mostra um reactor "flash" 20 com um tubo vertical rodeado por uma resistência de aquecimento 24, uma fonte de alimentação 25 de óxido de metal e uma fonte 26 de vapor (misturado em árgon) de agente de redução (por exemplo, Mg) uma saída de árgon 26' e um colector 28 para o metal e o óxido do agente de redução. São proporcionadas válvulas V1, V2. As partículas do óxido caem através do tubo e são reduzidas instantaneamente. A FIGURA 3 mostra um forno rotativo 30 com um tubo rotativo inclinado 32, resistência de aquecimento 34, depósito de alimentação de óxido 35, fonte de gás (agente de redução e diluente, por exemplo, árgon) e saída 36, 36', e colector 38 para o metal e óxido do agente de redução. A FIGURA 4 mostra um alto-forno de fornos múltiplos 40 com uma retorta 42 contendo tabuleiros rotativos 43 e aletas estriadas, 43 e aletas estriadas, 43, resistência de aquecimento 44, fonte de óxido 45, fonte e saída de gás 46, 46' e colector 48. Podem ser utilizadas ainda outras formas de reactores

tais como os reactores de forno de leito fluidizado convencionais per se ou Contop de tipo KIVCET.

### Exemplo 3

Pó de tântalo com uma área superficial de 57.000 cm<sup>2</sup>/g feito segundo o procedimento no Exemplo 2 foi desoxidado misturando o pó com 2% p/p de Mg e aquecendo a 850 °C durante duas horas numa atmosfera de argon. A separação da fonte do agente de redução e do óxido não é necessária neste passo de desoxidação seguinte. O pó desoxidado foi deixado arrefecer e em seguida passivado, lixiviado e seco. Uma SEM (100 000×) do pó desoxidado (acabado) surge na FIGURA 7A e uma SEM (70 000×) dos pós acabados reduzidos com sódio surge na FIGURA 7B. São evidentes diferenças na morfologia. Após dopagem com 100 ppm de P adicionando uma quantidade apropriada de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, o pó foi prensado em pastilhas com 0,14 grama de peso a uma densidade de pressão de 5,0 g/cc. Uma SEM do pó adicionalmente desoxidado é mostrada na FIGURA 6. As pastilhas foram sinterizadas em vácuo a 1200 °C durante 20 minutos. As pastilhas foram anodizadas a 30 volts em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 0,1% em volume (% v/v) a 80 °C. A densidade de corrente de formação foi de 100 mA/g e o tempo de manutenção ao potencial de formação foi de duas horas. A capacidade média das pastilhas anodizadas foi de 105.000 µF (V)/g e a corrente de fuga medida após cinco minutos de aplicação de 21V foi de 0,1 nA/µF (V).

**Exemplo 4**

Pó com uma área superficial de 133 000 cm<sup>2</sup>/g e densidade aparente de 27,3 g/m<sup>3</sup> feito como descrito no Exemplo 2 foi tratado como no Exemplo 3. Uma SEM (56 600×) do produto acabado surge na FIGURA 7C. Pastilhas feitas do pó desoxidado foram anodizadas a 16V utilizando as condições no Exemplo 3. A capacidade média das pastilhas anodizadas foi de 160 000 µF (V)/g.

**Exemplo 5**

Novecentas grama de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi reduzido com magnésio gasoso a 900 °C durante duas horas. O óxido de magnésio foi eliminado do produto de redução por lixiviação com ácido sulfúrico diluído. O pó resultante tinha uma área superficial de 70 000 cm<sup>2</sup>/g e foi desoxidado a 850 °C durante duas horas utilizando 8% p/p de magnésio. Foi adicionado NH<sub>4</sub>Cl a um (1,0)% p/p à carga para azotar o tântalo. O pó desoxidado foi tratado como descrito no Exemplo 3. O nível de dopagem com P foi de 200 ppm. O pó foi novamente desoxidado utilizando o mesmo tempo e perfil de temperatura com 2,0% p/p de Mg e nenhum NH<sub>4</sub>Cl. O magnésio e óxido de magnésio residuais foram eliminados por lixiviação com ácido mineral diluído. As propriedades químicas do pó são dadas no Quadro 5.1, abaixo. O pó tinha uma área superficial de 9 000 cm<sup>2</sup>/g e excelente fluidez. As pastilhas prensadas foram sinterizadas a 1.350 °C durante vinte minutos e anodizadas a 16V em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 0,1% v/v a 80 °C.

A capacidade das pastilhas anodizadas foi de 27 500  $\mu\text{F}$  (V)/g e a fuga foi de 0,43 nA/ $\mu\text{F}$  (V).

**Quadro 5.1**

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

**EXEMPLO 6**

500 grama de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  é reduzido a 1.000 °C durante seis horas com magnésio gasoso. As propriedades do pó primário produzido deste modo são dadas no Quadro 6.1, abaixo:

**Quadro 6.1**

O, ppm	N, ppm	C, ppm	Na, ppm	K, ppm	SA, $\text{cm}^2/\text{g}$
19.000	1693	49	<1	<10	60.600

O pó primário foi desoxidado a 850 °C durante duas horas. Foram adicionados 4% p/p de Mg e 1% p/p de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . O MgO foi lixiviado com ácido mineral. Em seguida o pó foi dopado a 200 ppm de P adicionando a quantidade equivalente de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . O pó foi desoxidado pela segunda vez a 850 °C durante duas horas e em seguida azotado a 325 °C adicionando uma mistura gasosa contendo 80% de árgon e 20% de azoto. Algumas propriedades do pó acabado são dadas no Quadro 6.2, abaixo.

**Quadro 6.2**

O, ppm	N, ppm	C, ppm	Na, ppm	K, ppm	SA, cm <sup>2</sup> /g
6050	3430	54	<1	<10	24.300

Foram preparadas pastilhas a partir do pó a uma densidade de pressão de 5,0 g/cc. As pastilhas sinterizadas foram anodizadas a 80 °C a 16 volts em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 0,1% p/p. As capacidades e fugas em função da temperatura de sinterização são dadas no Quadro 6.3, abaixo.

**Quadro 6.3**

Temperatura de Sinterização (°C)	Capacidade $\mu$ F (V) / g	Fuga $\mu$ A/ $\mu$ F (V)
1.200	143.000	0,77
1.250	121,000	0,88
1.300	96,000	1,01

**Exemplo 7** (comparativo)

Heptafluoroniobato de potássio (K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>) foi reduzido com sódio utilizando um processo de sal fundido em reactor agitado semelhante aos descritos por Hellier et al. e Hildreth et al., patente US 5 442 978. O sal diluente foi cloreto de sódio e o reactor era feito de liga de Inconel. O pó de metal de nióbio foi separado da matriz de sal por lixiviação com ácido nítrico diluído (HNO<sub>3</sub>) e em seguida lavado com água. Propriedades físicas e químicas seleccionadas são dadas no Quadro 7.1, abaixo. As concentrações muito elevadas dos elementos metálicos, níquel, ferro e crómio, tornam os pós inadequados para

serem utilizados como material de qualidade para condensadores. A contaminação resultou devido à natureza corrosiva inerente do  $K_2NbF_7$ . Esta propriedade torna o processo de redução com sódio inadequado para preparar pó de nióbio de qualidade para condensador.

#### Quadro 7.1

Amostra	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

SBD=Densidade Aparente Scott (g/in<sup>3</sup>), FAPD=Diâmetro de Partícula Médio de Fisher ( $\mu$ )

#### Exemplo 8

Duzentos grama de pentóxido de nióbio foi reduzido como descrito no Exemplo 2. O produto resultante era um pó preto solto e tinha uma área superficial de 200 800 cm<sup>2</sup>/g. O produto passivado foi lixiviado com solução de ácido nítrico diluído para eliminar o óxido de magnésio e magnésio residual e em seguida com água de pureza elevada para eliminar o ácido residual. Este material foi misturado com dez (10,0)% p/p de Mg e desoxidado a 850 °C durante duas horas. As propriedades físicas e químicas do pó estão listadas no Quadro 8.1, abaixo. O pó foi dopado com 100 ppm de P como descrito no Exemplo 3.

**Quadro 8.1****Propriedades Física e Química do Pó de Nióbio**

Elemento Químico (ppm)										Área superficial (cm <sup>2</sup> /g)
O	N	C	Cr	Fe	Ni	Na	K	Ca	Si	
13000	620	40	27	45	21	8	1	3	26	40 900

Nas FIGURAS 8A e 8B surgem SEMs (70 000 $\times$ ), respectivamente, para pós de nióbio produzidos pela redução com sódio líquido (Ex. 7) e magnésio gasoso (Ex. 8). Assinale-se que a agregação de partículas pequenas como bernacas em maiores é muito mais pronunciada na FIGURA 8B do que na 8A. As FIGURAS 8C, 8D são SEMs (2.000 $\times$ ) de, respectivamente, pó de nióbio como produzido por redução com sódio e redução com magnésio gasoso.

O pó de nióbio produzido pela redução com sódio líquido tem grãos maiores (>700 nm) unidos (300 nm+) salientes e facetas que dão ao produto uma forma de bloco e material de grão fino (da ordem dos 10 nm, mas algum até 75 nm) como bernacas enquanto o pó de nióbio produzido pela redução com magnésio gasoso tem um tamanho de grão de base de cerca de 400 nm e muitos grãos mais pequenos de cerca de 20 nm, de onde muitos dos grãos pequenos são eles mesmo aglomerados de até 100 nm de tamanho.

**Exemplo 9**

Preparou-se pastilhas com 0,14 g de peso a partir do pó de nióbio produzido no Exemplo 8. As pastilhas foram

anodizadas em solução de  $H_3PO_4$  a 0,1% v/v a 80 °C. A densidade de corrente foi de 100 mA/g e o tempo de manutenção ao potencial de formação foi de duas horas. Os resultados eléctricos em função da densidade de pressão da pastilha, potencial de formação e temperatura de sinterização são dados no Quadro 9.1, abaixo.

#### Quadro 9.1

#### **Resumo das Propriedades Eléctricas (capacidade, fuga) de Pó de Nióbio a Densidades de Pressão de 3,0, 3,5 (g/cc)**

Temperatura de Sinterização (°C)		Capacidade ( $\mu F(V)/g$ )		Fuga (nA/ $\mu F(V)$ )
	3,0	3,5	3,0	3,5
Formação a 16 V				
1300	29.500	20.000	1,6	4,7
1350	21.000	16.000	0,7	1,5
Formação a 40 V				
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

#### Exemplo 10

Óxido de Nióbio foi reduzido com magnésio gasoso como descrito no Exemplo 8. O pó resultante foi desoxidado duas vezes. Durante a primeira desoxidação, adicionou-se 2,0% p/p de  $NH_4Cl$  à carga para azotar o pó. As condições de desoxidação foram 850 °C durante duas horas com 7,0% p/p de Mg. Após lixiviação e secagem, o pó foi dopado com 200 ppm de P. A segunda desoxidação foi realizada a 850 °C durante

duas horas utilizando 2,5% p/p de Mg. O pó acabado tinha uma área superficial de 22 000 cm<sup>2</sup>/g e boa fluidez. As propriedades químicas são dadas no Quadro 10.1, abaixo. As pastilhas foram anodizadas a 16 volts em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 0,1% v/v a 80 °C utilizando uma densidade de corrente de 100 mA/g e um patamar de duas horas. As propriedades eléctricas são dadas no Quadro 10.2, abaixo.

#### Quadro 10.1

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

#### Quadro 10.2

Propriedades Eléctricas		
Temperatura de Sinterização (°C)	Capacidade (μF (V) /g)	Fuga (nA/μF (V))
1250	68.000	0,24
1300	34.500	0,14
1350	11.300	0,32

#### **Exemplo 11**

a) O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizado tinha um tamanho de partícula de 1,7 μm como determinado por FSSS (Distribuidor Sub Peneiros de Fisher) e compreendia os seguintes teores de impurezas:

Total (Na, K, Ca, Mg)	11	ppm
Total (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga,	19	ppm
Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn,		

Ti, V, W, Zn, Zr)

Ta	8	ppm
Si	7	ppm
C	<1	ppm
Cl	<3	ppm
F	5	ppm
S	<1	ppm

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi feito passar num barco de molibdénio através de um forno de suporte para cozimento deslizante, sob uma atmosfera de hidrogénio a correr lentamente e foi mantido na zona quente do forno durante 3,5 horas.

O subóxido obtido tinha uma composição correspondente a  $\text{NbO}_2$ .

b) O produto foi colocado numa grelha de malha fina sobre a qual foi colocado um cadiño o qual continha magnésio em 1,1 vezes a quantidade estequiométrica em relação ao teor de oxigénio do subóxido.

A montagem compreendendo a grelha e o cadiño foi tratada durante 6 horas a 1000 °C sob um gás protector de árgon. No decorrer deste procedimento, o magnésio evaporou e reagiu com o subóxido sobrejacente. O forno foi subsequentemente arrefecido (<100 °C) e introduziu-se gradualmente ar para passivar a superfície do pó de metal.

O produto foi lavado com ácido sulfúrico até não se conseguir detectar mais o magnésio no filtrado, e subsequentemente foi lavado até ficar neutro com água desionizada e seco.

A análise do pó de nióbio deu os seguintes teores de impurezas:

O	20.000	ppm (3300 ppm/m <sup>2</sup> )
Mg	200	ppm
Fe	8	ppm
Cr	13	ppm
Ni	3	ppm
Ta	110	ppm
C	19	ppm
N	4150	ppm

A distribuição de tamanho de partícula, como determinada por Mastersizer, correspondeu a

D10 4,27  $\mu\text{m}$   
 D50 160,90  $\mu\text{m}$   
 D90 318,33  $\mu\text{m}$

O tamanho do grão primário foi determinado visualmente como cerca de 500 nm. A densidade aparente de Scott foi de 15,5 g/polegada<sup>3</sup>. A superfície específica BET foi de 6,08 m<sup>2</sup>/g. A fluidez, determinada como o Fluxo de Hall, foi de 38 segundos.

c) Foram produzidos ânodos com um diâmetro de 3 mm, um comprimento de 5,66 mm, uma massa de ânodo de 0,14 g e uma densidade de pressão de 3,5 g/cm<sup>3</sup> a partir do pó de nióbio por sinterização num fio metálico de nióbio durante os períodos de tempo e às temperaturas dadas no Quadro 11.1.

A resistência de pressão dos ânodos, como determinada segundo Chatillon, foi de 6,37 kg. Os ânodos foram formados

a 80 °C num electrólito contendo 0,1% em volume de  $H_3PO_4$  a uma densidade de corrente de 100/150 mA ao potencial dado no Quadro 11.1 e determinou-se as características do condensador; ver Quadro 11.1

#### Quadro 11.1

Amostra	Temp. sinter. /tempo °C min	Densidade sinter. g/cm <sup>3</sup>	Resistência ao estiramento N	Potencial de formaçāo V	Capacidade μFV/g	Corrente de fuga 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

#### Exemplo 12

O Exemplo 11 foi repetido, com a diferença de que a temperatura na primeira etapa de redução foi de 1300 °C.

O pó de metal tinha as propriedades seguintes:

Mastersizer	D10	69,67 μm
	D50	183,57 μm
	D90	294,5 μm

Tamanho do grão primário (visual) 300–400 nm

Superfície específica BET 5 m<sup>2</sup>/g

Solto.

A resistência à pressão foi extremamente elevada:

13 kg a uma densidade de pressão de  $3,5 \text{ g/cm}^3$ , e  
8 kg a uma densidade de pressão de  $3 \text{ g/cm}^3$ .

Depois de sinterizar a  $1100^\circ\text{C}$  durante 20 minutos (densidade de pressão  $3 \text{ g/m}^3$ ) e depois de transformar a 40 V foram medidas uma capacidade de  $222\,498 \mu\text{FV/g}$  e uma corrente de fuga de  $0,19 \text{ nA}/\mu\text{FV}$ .

### Exemplo 13

Este exemplo mostra o efeito da temperatura de redução na primeira etapa nas propriedades do pó de nióbio:

Três lotes de pentóxido de nióbio foram tratados durante 4 horas sob hidrogénio a  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1300^\circ\text{C}$  ou  $1500^\circ\text{C}$ , em condições que foram, em tudo o resto, iguais.

Os lotes foram subsequentemente reduzidos a metal de nióbio com Mg gasoso (6 horas,  $1000^\circ\text{C}$ ). O MgO que se formou no decorrer da reacção, conjuntamente com o Mg em excesso foi eliminado por lavagem com ácido sulfúrico. Obteve-se as seguintes propriedades para o pó:

Temperatura de redução	$1100^\circ\text{C}$	$1300^\circ\text{C}$	$1500^\circ\text{C}$
------------------------	----------------------	----------------------	----------------------

Subóxido:

BET $\text{m}^2/\text{g}^1)$	1,03	0,49	0,16
Fluxo de Hall <sup>2)</sup>	não flui	25 g em 48 s	25 g em 20 s

Metal de nióbio:

BET $\text{m}^2/\text{g}$	9,93	7,8	5,23
FSSS $\mu\text{m}^3)$	0,6	0,7	6,8

Fluxo de Hall	não	25 g em	25 g em
	flui	85 s	19 s
SD g/polegada <sup>4)</sup>	16,8	16,5	16,8
Mg ppm	240	144	210
O ppm	40 000	28 100	16 600

<sup>1)</sup> Superfície específica BET

<sup>2)</sup> fluídez

<sup>3)</sup> tamanho de partícula como determinado pelo Distribuidor de Sub Peneiros de Fisher

<sup>4)</sup> densidade aparente

#### Exemplo 14

Um precursor de  $(Nb_x, Ta_{1-x})_2O_5$  é preparado por coprecipitação de oxi-hidrato de (Nb, Ta) da solução aquosa mista de complexos heptafluoro de nióbio e tântalo pela adição de amoníaco com agitação e calcinação subsequente do oxi-hidrato a óxido.

Um lote do pó de óxido misto possuindo uma composição nominal de Nb: Ta = 90:10 (proporção em peso) foi colocado num barco de molibdénio e feito passar através de um forno de suporte para cozimento deslizante sob uma atmosfera de hidrogénio a correr lentamente e foi mantido na zona quente do forno durante 4 horas a 1300 °C. Depois de arrefecer até à temperatura ambiente, a composição foi determinada a partir da perda de peso como sendo aproximadamente  $(Nb_{0.944}Ta_{0.054})O$ .

O subóxido foi colocado numa grelha de malha fina sob a qual foi colocado um cadinho o qual continha magnésio em 1,2 vezes a quantidade estequiométrica em relação ao teor

de oxigénio do subóxido. A montagem compreendendo a grelha e o cadinho foi tratada durante 6 horas a 1000 °C sob um gás protector de árgon. O forno foi subsequentemente arrefecido a menos de 100 °C e foi gradualmente introduzido ar para passivar a superfície do pó de metal.

O produto foi lavado com ácido sulfúrico até não se poder detectar magnésio no filtrado, e subsequentemente lavado com água desionizada até ficar neutro e seco.

A análise do pó de liga de um teor de tântalo de 9,73% em peso e os seguintes teores de impureza (ppm):

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

O tamanho de grão primário como determinado visualmente foi de aproximadamente 450 nm. A superfície específica BET foi de 6,4 m<sup>2</sup>/g, a densidade Scott 15,1 g/in<sup>3</sup>, o tamanho de partícula (FSSS) foi de 0,87 µm.

Foram produzidos ânodos com um diâmetro de 2,94 mm, um comprimento de 3,2 mm e uma densidade de pressão de 3,23 g/cm<sup>3</sup> a partir do pó de liga sinterizando num fio metálico de nióbio durante 20 minutos a 1150 °C. A densidade sinterizada foi de 3,42 g/cm<sup>3</sup>. Os eléctrodos foram anodizados num electrólito contendo 0,25% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> até um potencial final de 40 V.

As características do condensador foram determinadas utilizando a solução aquosa de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 10% como se segue:  
Capacidade: 209117 µFV/g, Corrente de fuga: 0,55 nA/µFg.

### **Exemplo 15**

Foi preparado um pó de liga como no Exemplo 14, utilizando um pó de óxido com uma composição nominal de Nb:Ta = 75:25 (proporção em peso).

A análise do pó de liga de metal deu um teor de tântalo de 26,74% em peso e os seguintes teores de impurezas (ppm):

O: 15000, Mg: 25, C: 43, Fe: 9, Cr: 20, Ni: 2, Mo: 7, N: 247.

O tamanho de grão primário como determinado visualmente foi de aproximadamente 400 nm. A superfície específica BET foi de 3,9 m<sup>2</sup>/g, a densidade Scott 17,86 g/in<sup>3</sup>, o tamanho de partícula (FSSS) foi de 2,95 µm, Fluxo de Hall de 27,0 s.

Foram produzidos ânodos com um diâmetro de 2,99 mm, um comprimento de 3,23 mm e uma densidade de pressão de 3,05 g/cm<sup>3</sup> a partir do pó de liga sinterizando num fio metálico de nióbio durante 20 minutos a 1.150 °C. A densidade sinterizada foi de 3,43 g/cm<sup>3</sup>. Os eléctrodos foram anodizados num electrólito contendo 0,25% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> até um potencial final de 40 V.

As características do condensador foram determinadas utilizando uma solução aquosa de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 10% como se segue: Capacidade: 290173 µFV/g, Corrente de fuga: 0,44 nA/µFg.

### **Exemplo 16**

Hidróxido de tântalo foi precipitado de uma solução aquosa de complexo de flúor e tântalo pela adição de amoníaco. O hidróxido precipitado foi calcinado a 1100 °C durante 4

horas para proporcionar um precursor de  $Ta_2O_5$  com os seguintes dados físicos: diâmetro de partícula médio com Distribuidor de Sub Peneiros de Fisher (FSSS): 7,3  $\mu\text{m}$ , densidade aparente (Scott): 27,8 g/polegada<sup>3</sup>, área superficial específica (BET): 0,36  $\text{m}^2/\text{g}$  distribuição de tamanho de partícula por difracção com laser num Master Sizer S, medida sem ultra-sons: D10 = 15,07  $\mu\text{m}$ , D50 = 23,65  $\mu\text{m}$ , D90 = 34,03  $\mu\text{m}$ .

A morfologia de esferas aglomeradas é mostrada nas FIGURAS 9A-9C (fotografias SEM).

300 g do precursor pentóxido foi colocado no crivo e foi colocado 124 g de Mg (1,5 vezes a quantidade estequiométrica necessária para reduzir o pentóxido a metal) no fundo de uma retorta mostrada na FIGURA 1.

A retorta foi evacuada, cheia com argon e aquecida até 950 °C durante 12 horas. Após arrefecimento abaixo de 100 °C e passivação, o produto foi lixiviado com uma solução aquosa contendo 23% em peso de ácido sulfúrico e 5,5% em peso de peróxido de hidrogénio e foi depois lavado com água até ficar neutro. O produto foi seco dum dia para o outro a 50 °C e crivado a <400  $\mu\text{m}$ .

O pó de tântalo apresentou os seguintes dados analíticos:

Tamanho de partícula médio (FSSS): 1,21  $\mu\text{m}$ ,

Densidade aparente (Scott): 25,5 g/polegada<sup>3</sup>,

Superfície BET: 2,20  $\text{m}^2/\text{g}$ ,

Boa fluidez,

MasterSizer D10 = 12,38  $\mu\text{m}$ , D50 = 21,47  $\mu\text{m}$ , D90 = 32,38  $\mu\text{m}$ ,

morfologia: ver FIGURAS 10-10C (fotografias SEM).

Análise química:

O: 7150 ppm

N: 488 ppm

H: 195 ppm

C: 50 ppm

Si: 30 ppm

F: 2 ppm

Mg: 6 ppm

Na: 1 ppm

Fe: 3 ppm

Cr: <2 ppm

Ni: <3 ppm.

O pó foi impregnado sob agitação suave com solução de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  contendo 1 mg de P por mL, seco dum dia para o outro a 50 °C para dopagem com 150 ppm de P e crivado a <400  $\mu\text{m}$ .

Foram preparados ânodos de condensador a partir de 0,047 g de pó de Ta cada um a uma densidade de pressão de 5,0 g/cm<sup>3</sup> sinterizando a 1260 °C com 10 minutos de patamar.

A densidade da corrente de formação foi de 150 mA/g com solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 0,1% em peso como electrólito de formação a 85 °C até um potencial final de 16 V, o qual foi mantido durante 100 minutos.

Resultados do ensaio:

Densidade sinterizada: 4,6 g/cm<sup>3</sup>,

capacidade: 100 577  $\mu\text{FV/g}$

corrente de fuga: 0,73 nA/ $\mu\text{FV}$ .

### **Exemplo 17**

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de pureza elevada de qualidade óptica foi calcinado primeiro a 1700 °C durante 4 horas e depois durante 16 horas a 900 °C para proporcionar partículas precursoras mais compactas e grosseiras. As propriedades físicas do pó de pentóxido são:

Tamanho de partícula médio (FSSS): 20 µm  
densidade aparente (Scott): 39 g/polegada<sup>3</sup>

Análise de crivo:	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%

A morfologia é mostrada nas FIGURAS 11A-11C (fotografias SEM).

O pó de óxido foi reduzido a metal como descrito no exemplo 16, contudo a 1000 °C durante 6 horas.

A lixiviação e dopagem com P foram como no Exemplo 16.

O pó de tântalo apresentou os seguintes dados analíticos:

Tamanho de partícula médio (FSSS): 2,8 µm,  
densidade aparente (Scott): 28,9 g/polegada<sup>3</sup>,  
Superfície BET: 2,11 m<sup>2</sup>/g,  
Fluidez através de funil sem vibração com um ângulo de 60° e 0,1 polegada de abertura: 25 g em 35 segundos,

Master Sizer D10 = 103,29  $\mu\text{m}$ , D50 = 294,63  $\mu\text{m}$ , D90 = 508,5  $\mu\text{m}$ ,

morfologia: ver FIGURAS 12A-12C (fotografias SEM).

Análise química:

O: 7350 ppm

N: 207 ppm

H: 174 ppm

C: 62 ppm

Mg: 9 ppm

Fe: 5 ppm

Cr: <2 ppm

Ni: <3 ppm

P: 150 ppm

Foram preparados ânodos de condensador e anodizados como no Exemplo 16.

Resultados dos ensaios:

Densidade sinterizada: 4,8 g/cm<sup>3</sup>

Capacidade: 89 201  $\mu\text{FV/g}$

Corrente de fuga: 0,49 nA/ $\mu\text{FV}$

Foi preparada uma segunda série de condensadores no mesmo dia, no entanto com a temperatura aumentada até 1310 °C

Resultados dos ensaios:

Densidade sinterizada: 5,1 g/cm<sup>3</sup>

Capacidade: 84 201  $\mu\text{FV/g}$

Corrente de fuga: 0,68 nA/ $\mu\text{FV}$

**Exemplo 18**

Várias amostras, cada uma com aproximadamente 25 grama, de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_3$  foram reduzidas individualmente com magnésio gasoso a 950 °C durante 6 horas. Os produtos de redução foram lixiviados com ácido sulfúrico diluído para eliminar óxido de magnésio residual. Em cada um dos casos o produto foi um pó metálico preto. Os pós de tungsténio e zircónio tinham teores de oxigénio de 5,9 e 9,6% p/p respectivamente, indicando que os óxidos de metal foram reduzidos ao estado metálico.

O actual processo parece representar a única via demonstrada para preparar pó de nióbio quimicamente reduzido de elevada qualidade. A redução do óxido de metal com um agente de redução gasoso, tal como magnésio, como aqui demonstrada é, deste modo, particularmente adequada para produzir pós utilizáveis como substratos de condensadores de metal-óxido de metal. Embora o processo de redução tenha sido realizado com o óxido de metal num leito em contacto com uma fonte de magnésio gasoso, a redução pode ocorrer num leito fluidizado, forno rotativo, reactor "flash", alto-forno de múltiplos fornos ou sistemas semelhantes desde que o magnésio ou outro agente de redução esteja no estado gasoso. O processo também funcionará com outros óxidos de metal ou misturas de óxido de metal para os quais a reacção de redução com magnésio gasoso ou outro agente de redução tenha uma alteração da energia livre de Gibbs negativa.

Existem várias vantagens do processo de redução gasoso aqui descrito. O tratamento dos produtos de redução é muito menos complicado e dispendioso do que o processamento pós-

redução do pó de tântalo produzido por reacções em fase líquida tal como a redução de sódio de  $K_2TaF_7$  num sistema de sal fundido. Não são produzidos quaisquer resíduos de fluoreto ou cloreto no actual processo. Isto elimina um problema de eliminação de resíduos potencialmente grave ou a necessidade de instalar um sistema de recuperação de resíduos dispendioso. A redução de óxidos de metal com agentes de redução gasosa origina pós com áreas superficiais muito maiores do que os pós produzidos pelo processo de redução sal/sódio fundido. O novo processo produz facilmente pós com uma área superficial muito elevada em comparação com o método tradicional; o potencial para preparar pós de qualidade para condensadores de muito alto desempenho é muito grande com o magnésio ou outros agentes de redução gasosos.

Além disso a presente invenção demonstra, pela primeira vez, a superioridade dos pós de liga de Ta-Nb para utilização na produção de condensadores.

A Figura 16 mostra a razão da capacidade ( $\mu FV/g$ ) e superfície BET do pó ( $m^2/g$ ) máximas obténíveis em relação com a composição da liga. A e C representam os pós de Ta e Nb puros, respectivamente, como medidos no actual Exemplo 16. B representa os valores mais elevados conhecidos de condensadores de pó de Ta puro como descrito nos Exemplos 2, 5 e 7 da WO 98/37249. A linha 1 representa os valores expectáveis para condensadores de pó de liga por interpolação linear de condensadores de pó de Ta e Nb puros. E representa um condensador de pó de Nb fictício em que a camada isoladora de óxido tem a mesma espessura por volt que nos condensadores de pó de Ta, mas a constante dieléctrica do óxido de nióbio difere. A linha 11

representa a interpolação linear entre B e E. D representa um valor medido de um condensador de pó de liga de 25% em peso de Ta/75% em peso de Nb como apresentado no actual Exemplo 15. A curve III representa a dependência estimada da capacidade em relação à composição da liga de condensadores de pó de liga de acordo com a presente invenção.

A FIGURA 13 é um diagrama de blocos de passos para se obter uma utilização de condensador electrolítico da invenção. Os passos compreendem a redução do óxido de metal com agente de redução gasoso; separação do óxido do agente de redução de uma massa de metal resultante; desagregação até à forma de pó e/ou tamanho de partícula de pó primário; classificação; opcionalmente, pré-sinterização para obter partículas secundárias aglomeradas (os métodos mecânicos controlados e o controlo dos passos de redução e separação originais original também são eficazes para proporcionar aglomerados); desoxidação para reduzir a concentração de oxigénio; compactação de partículas primárias e secundárias numa massa porosa coerente por prensagem isostática a frio com ou sem a utilização de aglutinantes ou lubrificantes de compactação; sinterização até uma forma de ânodo poroso (o qual pode ser de uma forma cilíndrica alongada, ou placa ou de um comprimento curto tal como uma pastilha); fixação do terminal do ânodo inserindo-o no ânodo antes da sinterização ou soldadura ao compacto de ânodo sinterizado; transformação das superfícies metálicas expostas dentro do ânodo poroso por oxidação electrolítica para formar uma camada dieléctrica de óxido; impregnação do eléctrodo sólido impregnando precursores na massa porosa e pirólise em uma ou mais etapas ou outros métodos de impregnação; acabamento do cátodo; e embalagem. Não são mostrados os

vários passos adicionais de limpeza e ensaio. O produto final é ilustrado (numa forma cilíndrica) na FIGURA 15 como um condensador de Ta ou Nb (ou liga de Ta-Nb) 101 numa forma parcialmente cortada como um ânodo de Ta ou Nb (ou liga de Ta-Nb) poroso 102, impregnado com um electrólito sólido, rodeado por um contra-eléctrodo (cátodo) 104 e invólucro de embalagem 105 com um fio condutor denso 106 de Ta ou Nb (geralmente a igualar a composição do pó) que está ligado ao ânodo por uma junta soldada 107. Como referido acima, através da presente invenção são acessíveis outras formas de condensador conhecidas per se (factores de forma diferentes, metais diferentes, sistemas electrólitos diferentes, junção do terminal ao ânodo, etc.).

A FIGURA 14 é um diagrama de blocos que ilustra na sua totalidade a produção de alguns dos outros produtos derivados e utilizações da invenção incluindo a utilização dos pós na forma de pós soltos, moldados e aglomerados não compactos para reacção e/ou consolidação posterior por meio de sinterização, prensagem isostática a quente (H.I.P.) ou em métodos sinterização/H.I.P.. Os pós per se e/ou consolidados podem ser utilizados na preparação de compósitos, em combustão, em síntese química (como reagentes) ou em catalisadores, na formação de ligas (por exemplo, ferrometalúrgicas) e em revestimentos. Os pós consolidados podem ser utilizados para fazer laminados e pastes fabricadas.

Nalguns casos os produtos de utilização final feitos utilizando os pós produzidos por redução gasosa assemelhar-se-ão a pós do estado da técnica feitos com pós do estado da técnica (por exemplo, reduzidos) e noutras casos os produtos serão novos e terão características físicas,

químicas ou eléctricas únicas resultantes das formas únicas como aqui descritas dos pós produzidos por redução com agentes de redução gasosos. Os processos de transformação desde a produção do pó até ao produto final ou utilização final também são modificados na medida em que os pós e métodos de os produzir originem perfis de impureza e morfologias modificados.

O fabrico de laminados e partes fabricadas pode envolver refusão, moldagem, recozimento, reforço da dispersão e outros artefactos bem conhecidos per se. Os produtos finais feitos através da reacção adicional dos pós de metal podem incluir óxidos, nitretos, silicetos de elevada pureza e ainda outros derivados tais como produtos cerâmicos complexos utilizados em aplicações ferroeléctricas e ópticas, por exemplo, compostos PMW com estrutura de perovskita.

Será agora evidente para os especialistas na técnica que podem ser feitas outras formas de realização, melhoramentos, pormenores e utilizações coerentes com a letra e o espírito da descrição precedente e dentro do âmbito desta patente, a qual está restringida apenas pelas seguintes reivindicações, interpretadas de acordo com o direito de patentes, incluindo a doutrina dos equivalentes.

Lisboa, 9 de Janeiro de 2009

**REIVINDICAÇÕES**

1. Processo de produção de pós de metal da classe consistindo de Ta e/ou Nb e de todos feitos destes sozinhos ou com um ou mais metais seleccionados da classe de Ti, Mo, W, Hf e V e Zr compreendendo os passos de:
  - (a) proporcionar um óxido ou óxidos mistos do(s) metal/metais, estando o óxido numa forma que é atravessável por gás,
  - (b) passar um gás contendo hidrogénio através da massa a uma temperatura elevada,
  - (c) sendo a porosidade do óxido, a temperatura e tempo da reacção de redução seleccionados para eliminar pelo menos 20% do oxigénio contido no óxido para produzir um subóxido,
  - (d) reduzir adicionalmente o subóxido numa segunda etapa com agentes de redução seleccionados da classe de metais de redução e hidretos de metais de redução, reduzindo assim de um modo essencialmente completo o óxido para libertar a parte de metal deste.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de redução é seleccionado da classe consistindo de Mg, Ca, Al, Li, Ba, Sr e seus hidretos, especialmente magnésio.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o pó de metal ou liga é processado numa forma secundária aglomerada.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 3, em que o pó de metal é ainda desoxidado por nova exposição a um agente de redução gasoso.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto da redução na primeira etapa ser realizada pelo menos até o volume de matéria sólida ser reduzida em 35 até 50%.
6. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 5, caracterizado pelo facto da redução na primeira etapa ser realizada sobre  $MeO_x$ , em que  $Me$  denota Ta e/ou Nb e  $x$  assume um valor de 1 até 2.
7. Processo de acordo com uma das reivindicações 1, 5 ou 6, caracterizado pelo facto do produto da redução da primeira etapa ser mantido aproximadamente à temperatura de redução durante mais 60 até 360 minutos.
8. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 ou 5 até 7, caracterizado por serem utilizados Mg, Ca e/ou hidretos destes como agentes de redução na segunda etapa.
9. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 8, em que o metal consiste essencialmente de tântalo e o óxido é pentóxido de tântalo.
10. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 9, em que o metal compreende nióbio e o óxido compreende pentóxido de nióbio ou um subóxido de nióbio.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, em que o óxido contém tântalo numa quantidade de até 50% de átomos com base no teor total de metais.
12. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 11, em que a forma da massa de óxido atravessável pelo gás proporciona um volume poroso de pelo menos 90%.
13. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 12, em que o óxido é proporcionado na forma de partículas primárias de óxido aglomeradas com diâmetros entre 100 até 1000 nm e um tamanho de aglomerado médio de 10 até 1000  $\mu\text{m}$  (Mastersizer D<sub>50</sub>).
14. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 13, em que a temperatura elevada durante a passagem do agente de redução gasoso através da massa de óxido é inferior a 0,5 TM, especialmente inferior a 0,4 TM, em que TM significa o ponto de fusão do pó de metal.
15. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 14, em que o pó de metal primário é submetido a um outro tratamento de desoxidação para produzir um pó acabado.
16. Processo de acordo com a reivindicação 15, em que são proporcionados um ou mais passos de desoxidação de acabamento como uma extensão da reacção de redução.
17. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que a desoxidação de acabamento é um tratamento separado.

18. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 17, em que o pó de metal é processado até uma forma secundária aglomerada.
19. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que é aplicado um passo de desoxidação à forma secundária aglomerada do pó.
20. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 19, em que o pó de metal é ainda transformado numa massa porosa coerente.
21. Pó de nióbio na forma de partículas primárias aglomeradas com um tamanho de partícula de 100 até 1000 nm, em que os aglomerados têm um tamanho de partícula correspondente a  $D_{10} = 3$  até  $80 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 20$  até  $250 \mu\text{m}$  e  $D_{90} = 30$  até  $400 \mu\text{m}$  como determinado pelo Mastersizer (ASTM-B 822) e possuindo uma superfície específica BET de 1,5 até  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ .
22. Pó de nióbio de acordo com a reivindicação 21, contendo até 40% em átomos de Ta sozinho ou com um ou mais de pelo menos um metal seleccionado do grupo de Ti, Mo, W, Hf, V e Zr, com base no teor total de metal.
23. Pó de nióbio de acordo com a reivindicação 22, contendo pelo menos 2% em átomos, preferencialmente pelo menos 3,5% em átomos, mais preferencialmente pelo menos 5% em átomos, ainda mais preferencialmente pelo menos 10% em átomos do(s) outro(s) metal/metais, e independentemente deste, até 34% em átomos de outros

metais, cada um com base no teor total de metal, em que o(s) outro(s) metal/metais compreendem Ta sozinho ou com um ou mais de pelo menos um metal seleccionado do grupo de Ti, Mo, W, Hf, V e Zr.

24. Pó de nióbio de acordo com a reivindicação 22 ou 23, contendo tântalo como o outro metal.
25. Pó de acordo com uma das reivindicações 21 até 24, na forma de partículas primárias essencialmente esféricas aglomeradas de 100 até 1500 nm de diâmetro.
26. Pó de acordo com uma das reivindicações 21 até 25, possuindo um produto da superfície BET e densidade da liga de 8 até 250 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) $\times$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).
27. Pó de acordo com uma das reivindicações 21 até 26, possuindo um razão da densidade Scott e densidade da liga de 1,5 até 2,3 ( $\text{g}/\text{polegada}^3$ )/( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).
28. Pó de acordo com a reivindicação 25, possuindo um tamanho de partícula do aglomerado de 20 até 300  $\mu\text{m}$  como determinado como um valor de  $D_{50}$  segundo o Mastersizer.
29. Pó de nióbio de acordo com uma das reivindicações 21 até 28, contendo oxigénio em quantidades de 2500 – 4500 ppm/ $\text{m}^2$  de superfície BET, até 10 000 ppm de azoto, até 150 ppm de carbono e menos de um total de 500 ppm de impurezas de metais.

30. Pó de nióbio de acordo com uma das reivindicações 21 até 28, o qual após sinterização a 1100 °C e transformação a 40 V exibe uma capacidade específica de condensador de 80 000 até 250 000  $\mu\text{FV/g}$  e uma densidade específica de corrente de fuga inferior a 2  $\text{nA}/\mu\text{FV}$ , ou respectivamente,
  - o qual após sinterização a 1250 °C e transformação a 40 V exibe uma capacidade específica de condensador de 30 000 até 80 000  $\mu\text{FV/g}$  e uma densidade específica de corrente de fuga inferior a 1  $\text{nA}/\mu\text{FV}$
31. Ânodo de condensador obtido por sinterização de um pó de acordo com uma das reivindicações 21 até 30 e anodização.
32. Condensador contendo um ânodo de acordo com a reivindicação 31.
33. Condensador de acordo com a reivindicação 32 como um condensador de electrólito sólido.
34. Pó de liga para ser utilizada no fabrico de condensadores de electrólito consistindo de nióbio e tântalo e contendo até 40% em átomos de tântalo com base no teor total de Nb e Ta, estando o pó na forma de:
  - (a) flocos aglomerados possuindo um produto da área superficial BET e da densidade da liga de 8 até 45  $(\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g}/\text{cm}^3)$ ; ou
  - (b) partículas primárias essencialmente esféricas aglomeradas possuindo um diâmetro de 100 até 1500 nm e

possuindo um produto da área superficial BET e da densidade da liga de 15 até 60 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) $\times$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

35. Pó de acordo com a reivindicação 34, contendo pelo menos 2% em átomos, preferencialmente pelo menos 3,5% em átomos, mais preferencialmente pelo menos 5% em átomos, ainda mais preferencialmente pelo menos 10% em átomos, muito preferencialmente pelo menos 12% em átomos, e independentemente, contendo até 34% em átomos de tântalo.
36. Pó de acordo com uma a reivindicação 6 ou 7, possuindo um valor  $D_{50}$  do tamanho de partícula médio segundo o Mastersizer de 20 até 250  $\mu\text{m}$ .
37. Pó de acordo com uma das reivindicações 34 até 36, possuindo um densidade Scott de 1,5 até 3 ( $\text{g}/\text{polegada}^3$ ) / ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).
38. Ânodo de condensador obtido por sinterização de um pó de acordo com uma das reivindicações 34 até 37 e anodização.
39. Condensador contendo um ânodo de acordo com a reivindicação 38.
40. Processo para o fabrico de pó de liga de acordo com a reivindicação 34, compreendendo os passos de
  - (a) Hidretação de um lingote de liga fundido com feixe de electrões contendo Nb e até 40% de átomos de Ta com base no teor total de Nb e Ta, e
  - (b) Trituração do referido lingote de liga hidretado, e

(c) Desidreatação da liga triturada obtida do passo (b), e  
(d) Transformação da referida liga triturada em flocos, e  
(e) Aglomeração dos referidos flocos a uma temperatura de 880 até 1150 °C na presença de um metal alcalino-terroso como um agente de redução, e  
(f) Lixiviação e lavagem dos flocos de liga aglomerados para eliminar qualquer resíduo e produto residual do agente de redução.

41. Processo de acordo com a reivindicação 40, em que durante o passo de aglomeração o pó de liga é dopado com fósforo e/ou azoto.
42. Pó de liga de nióbio-tântalo de acordo com qualquer uma das reivindicações 34 até 37, que é capaz de atingir após sinterização e transformação uma razão de capacidade específica e superfície BET do pó superior a 65 000 ( $\mu$ FV/g) / ( $m^2$ /g), preferencialmente superior a 70 000 ( $\mu$ FV/g) / ( $m^2$ /g) .

Lisboa, 9 de Janeiro de 2009

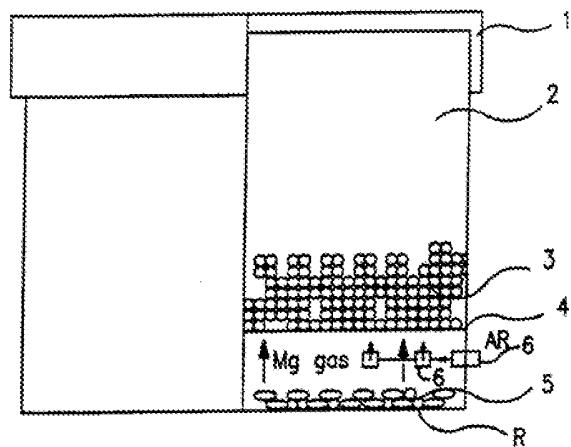


FIG. 1

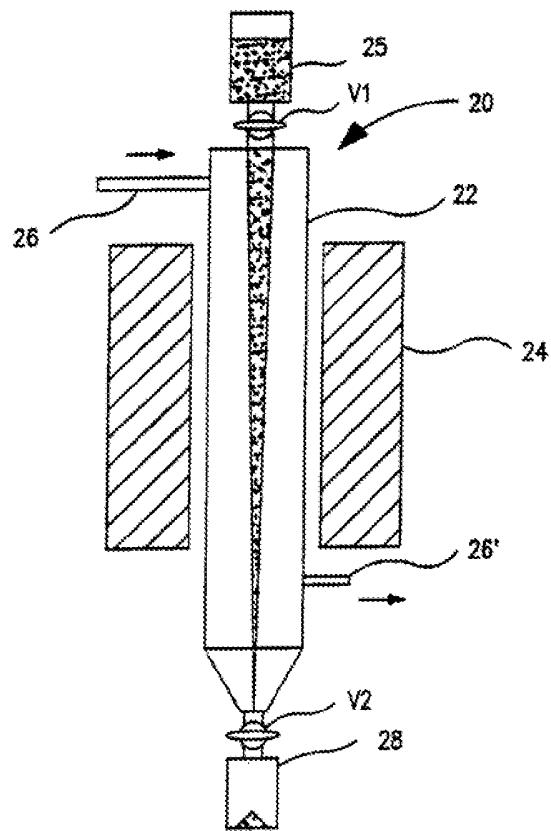


FIG. 2

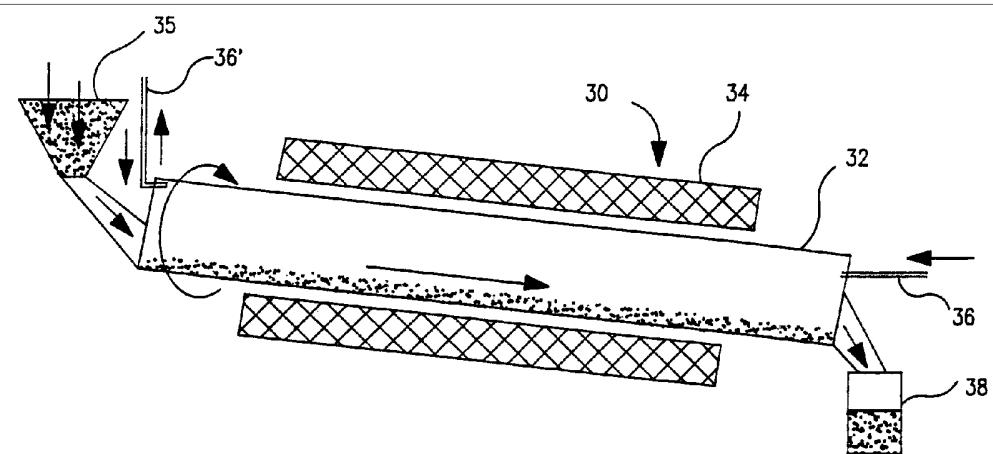


FIG. 3

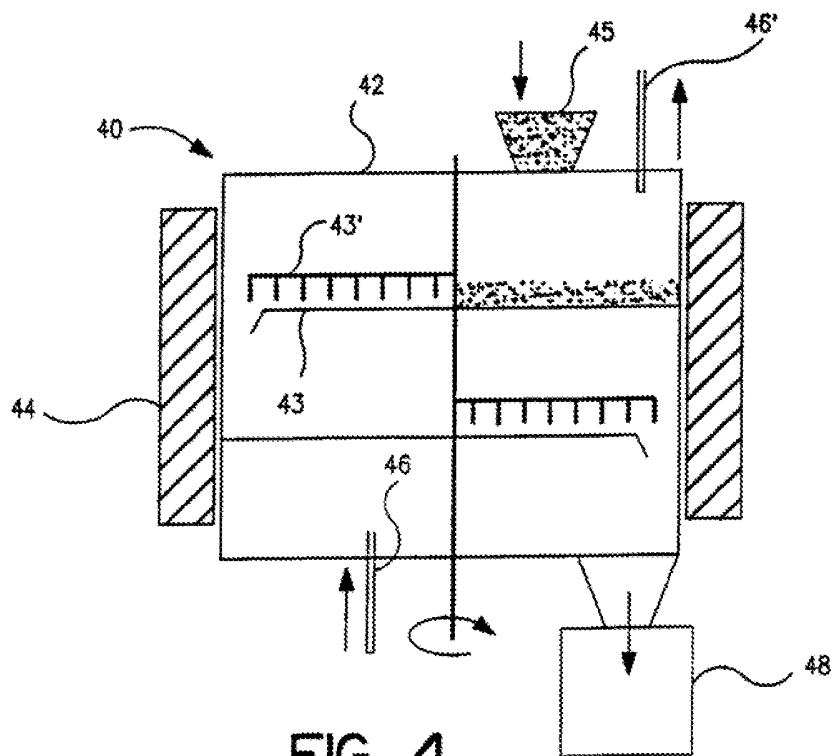


FIG. 4

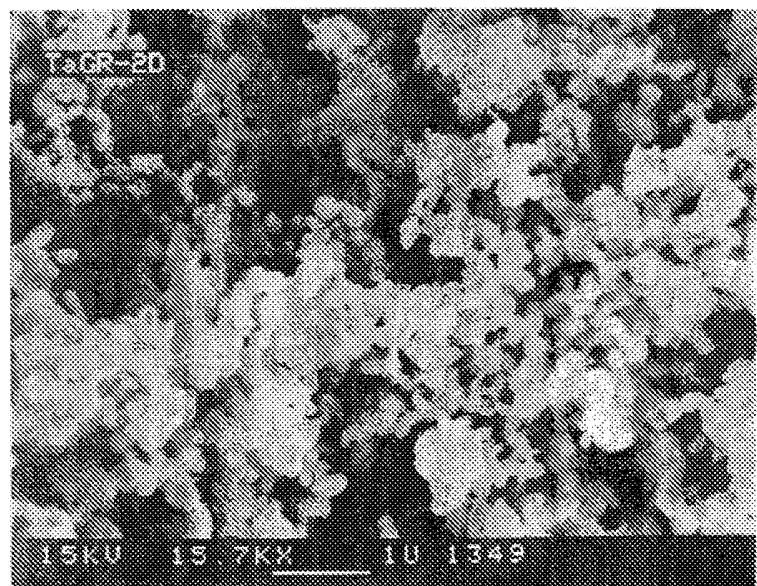


FIG. 5A

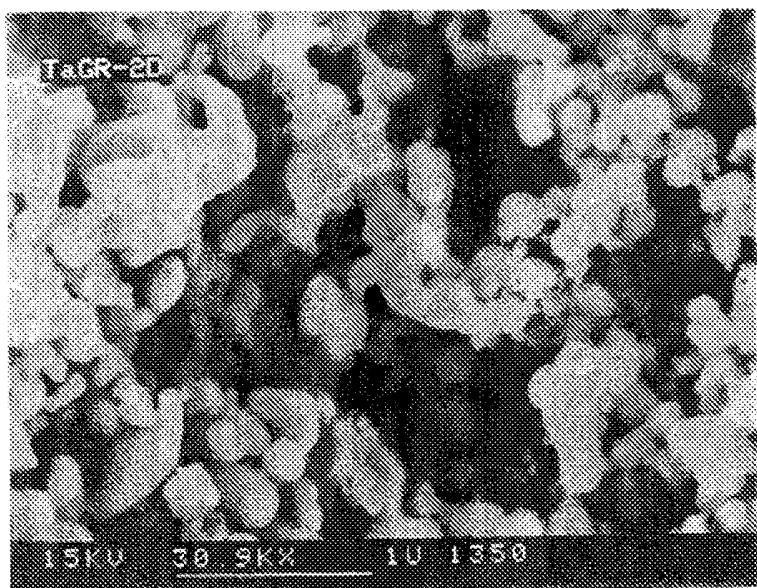


FIG. 5B

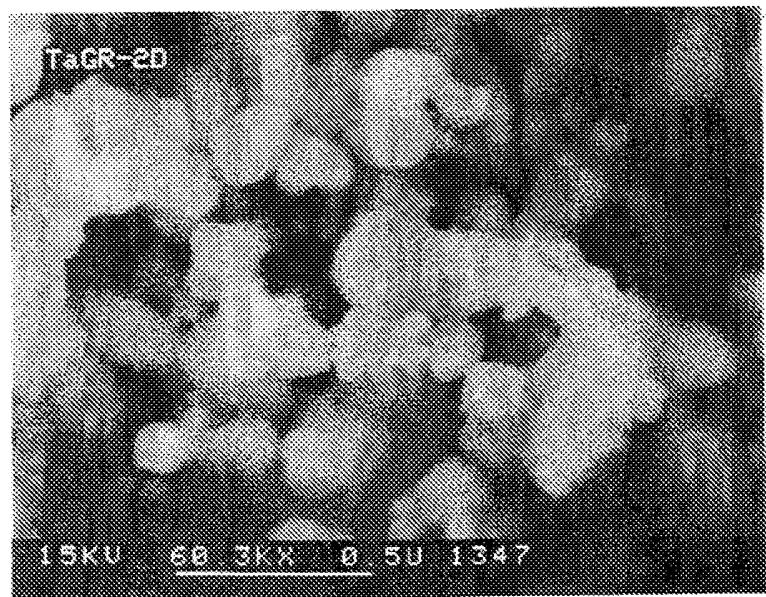


FIG. 5C

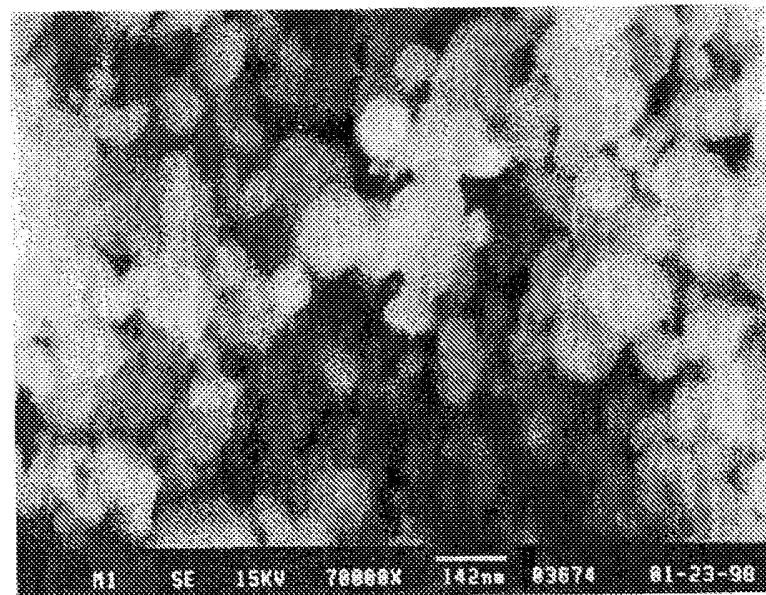


FIG. 5D

5/16

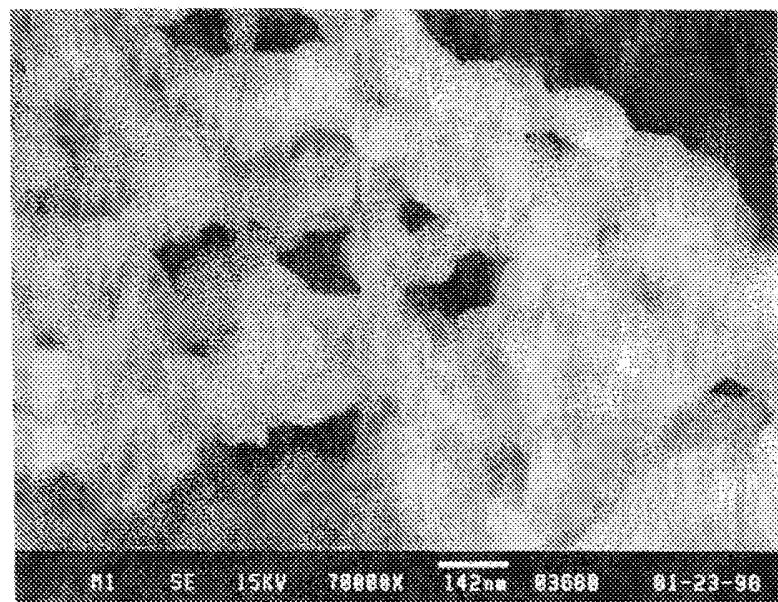


FIG. 5E

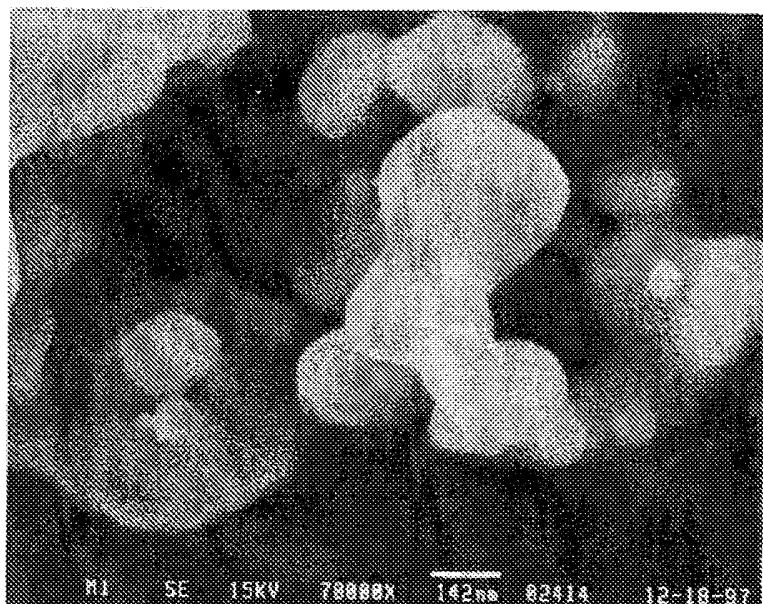


FIG. 6

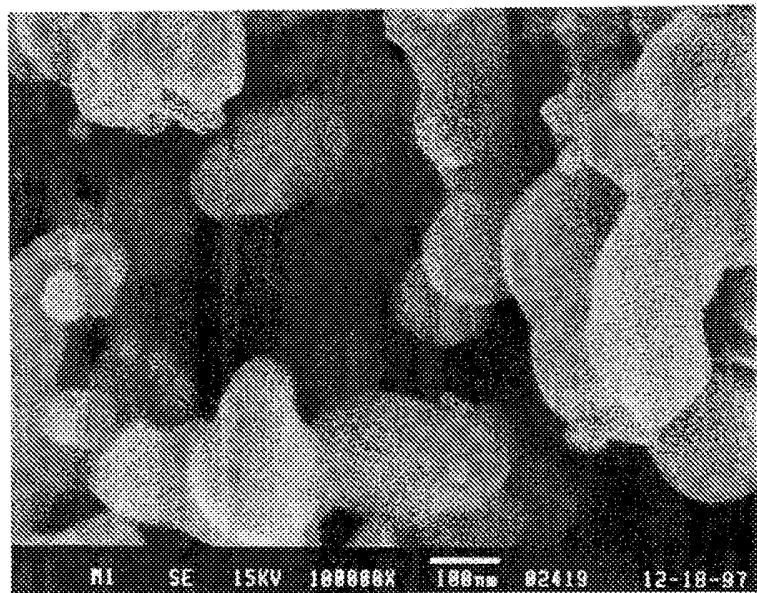


FIG. 7A

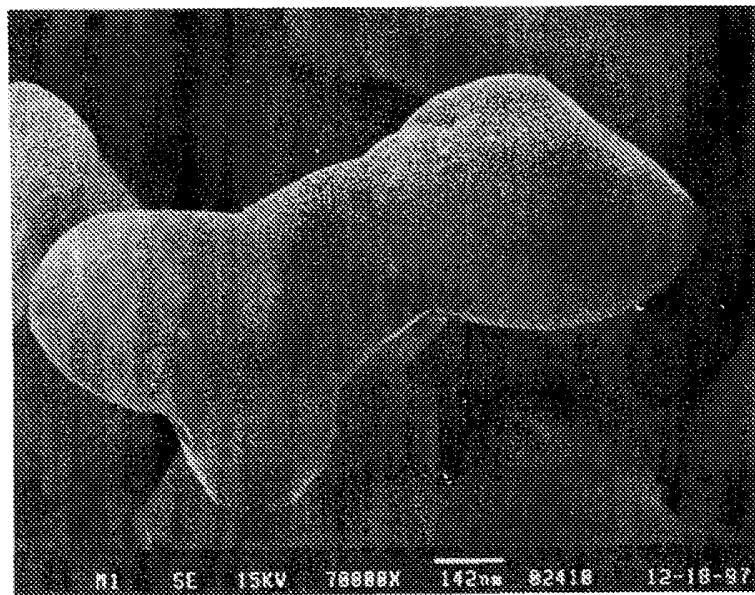


FIG. 7B



FIG. 7C

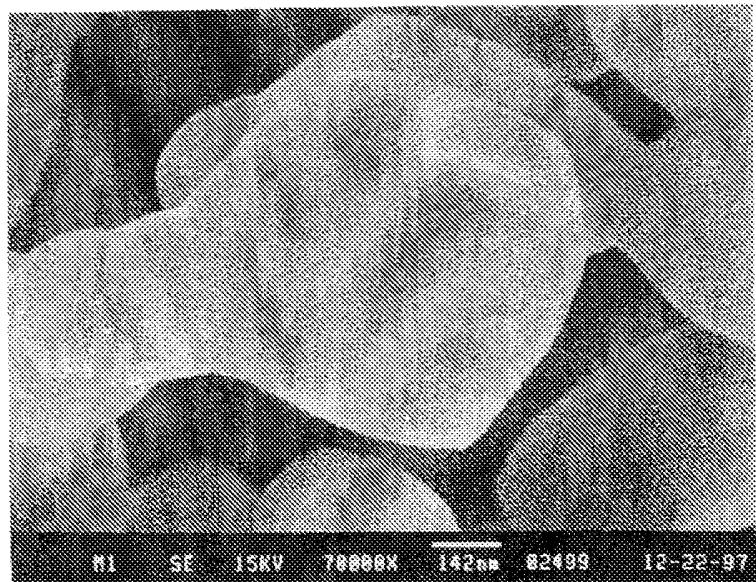


FIG. 8A

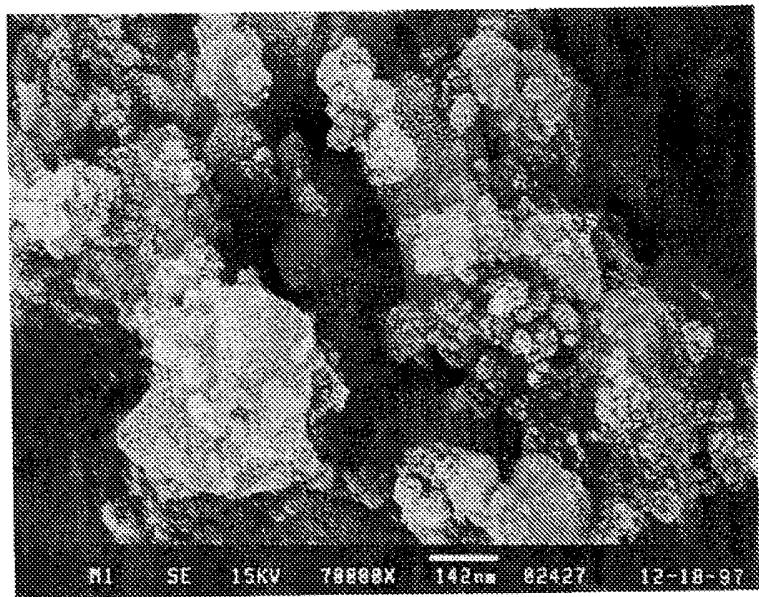
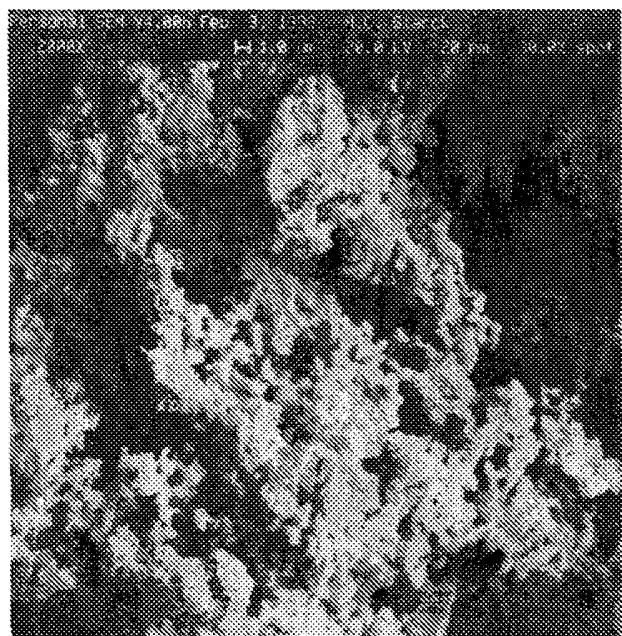
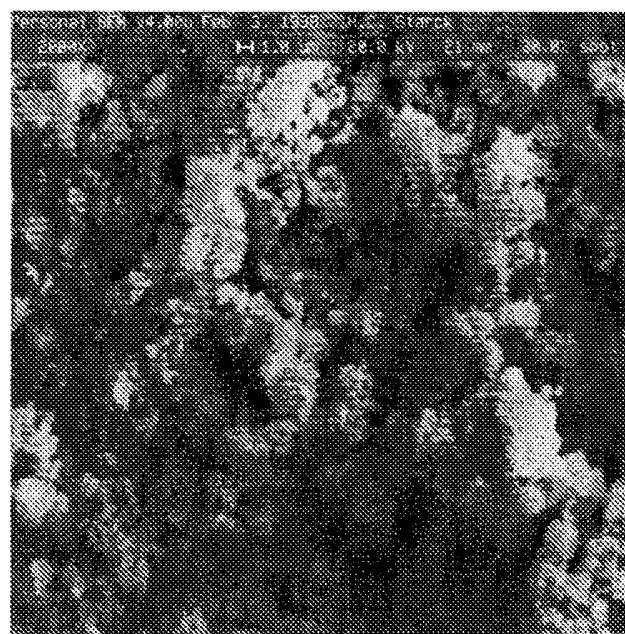


FIG. 8B



**FIG. 8C**



**FIG. 8D**

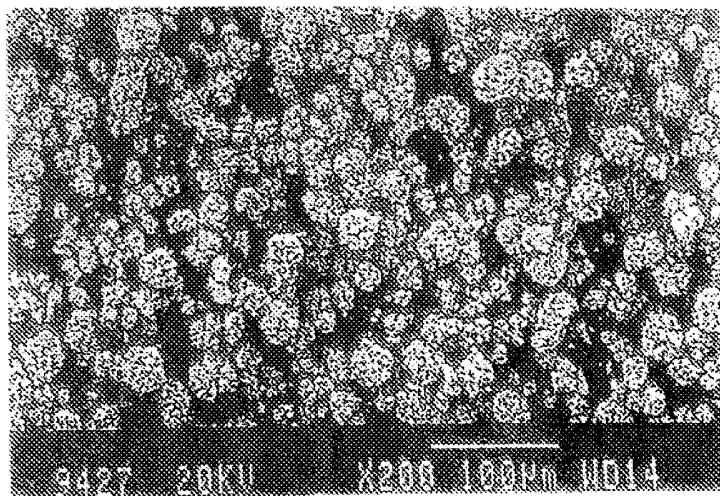


FIG. 9A

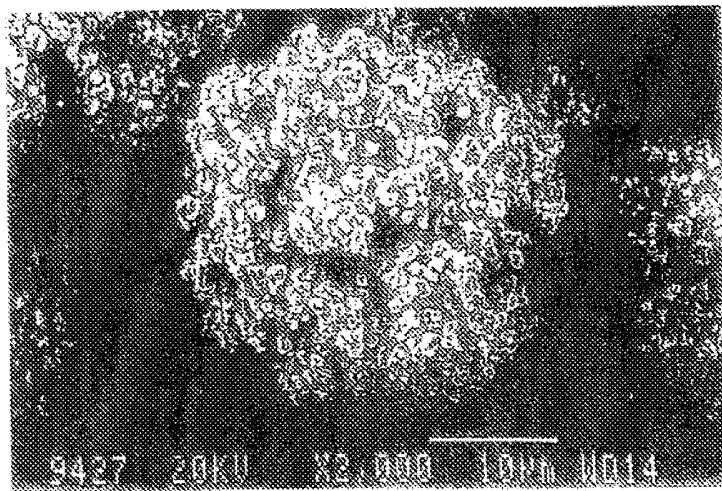


FIG. 9B

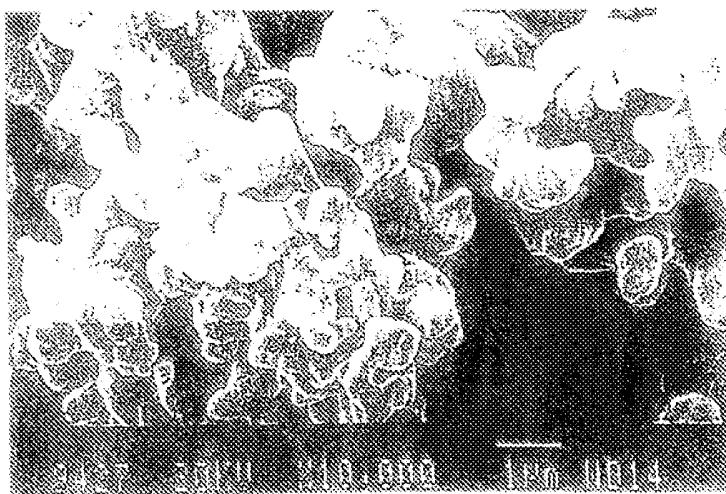


FIG. 9C

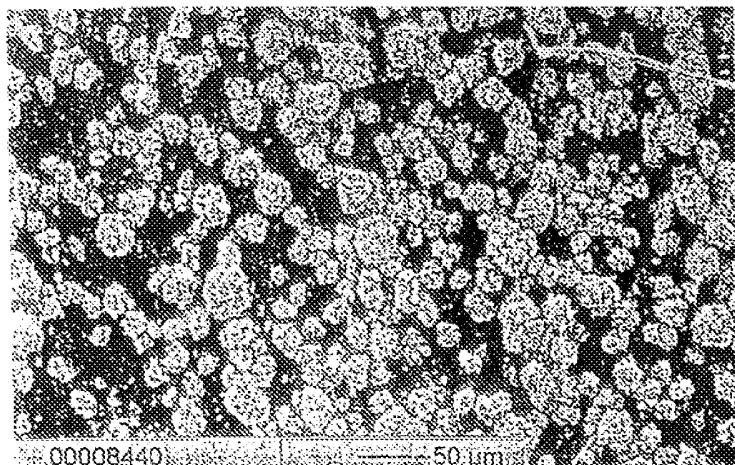


FIG. 10A

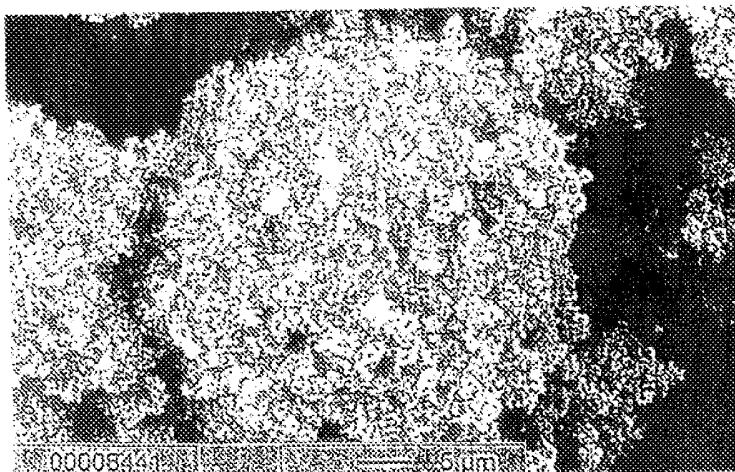


FIG. 10B

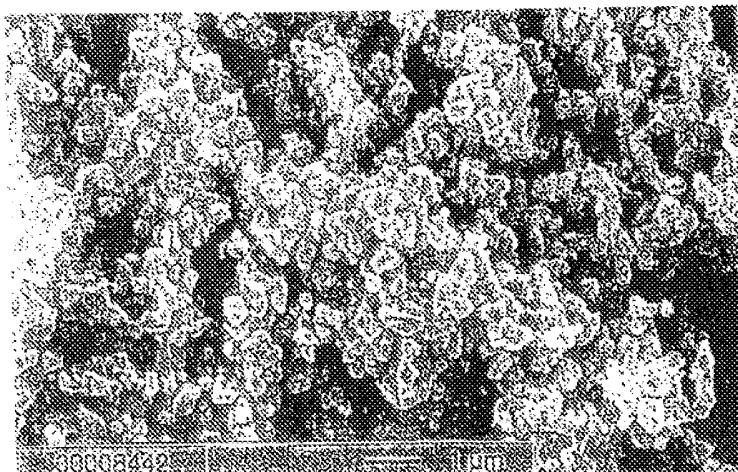


FIG. 10C

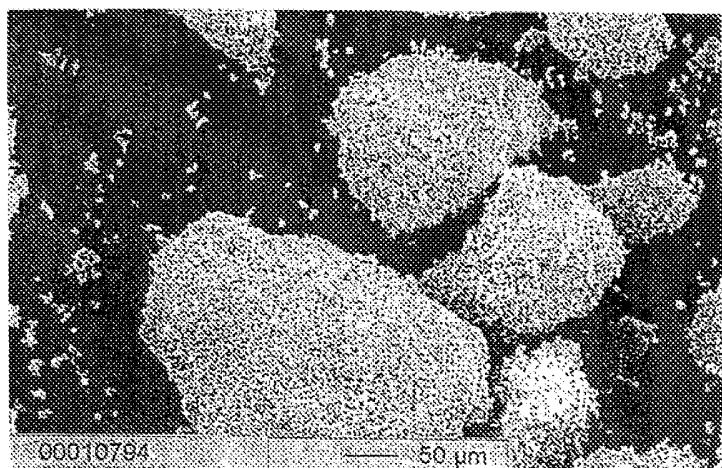


FIG. 11A

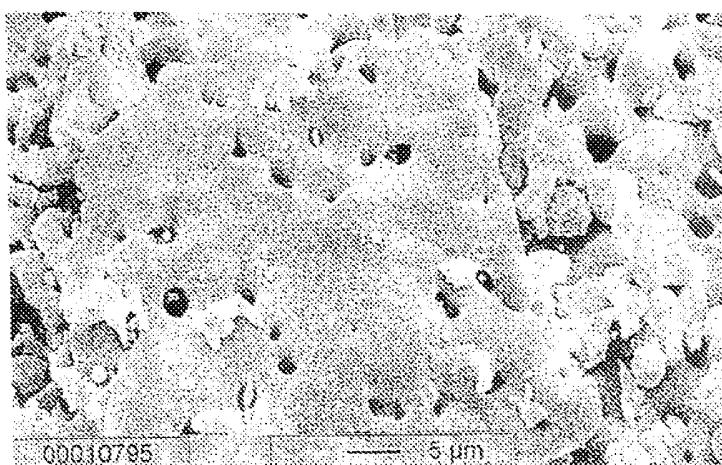


FIG. 11B

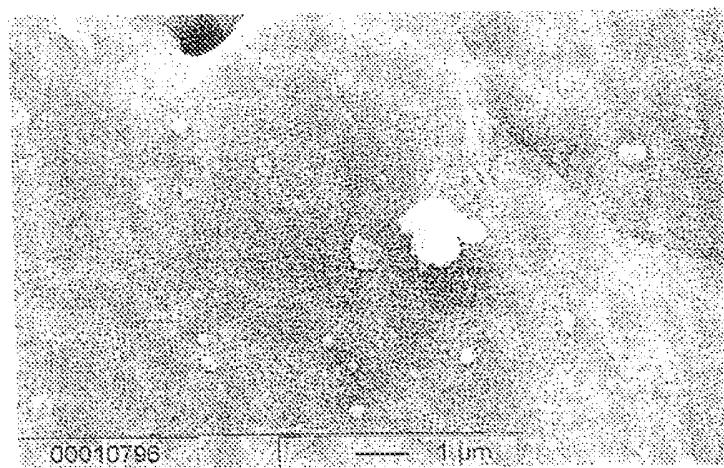
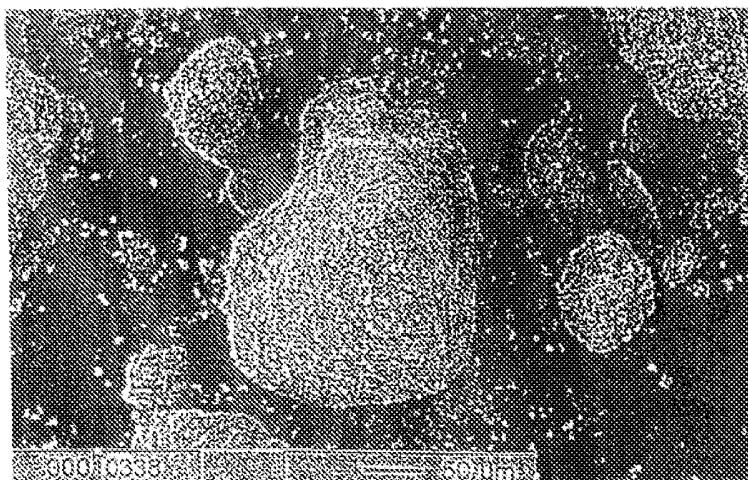
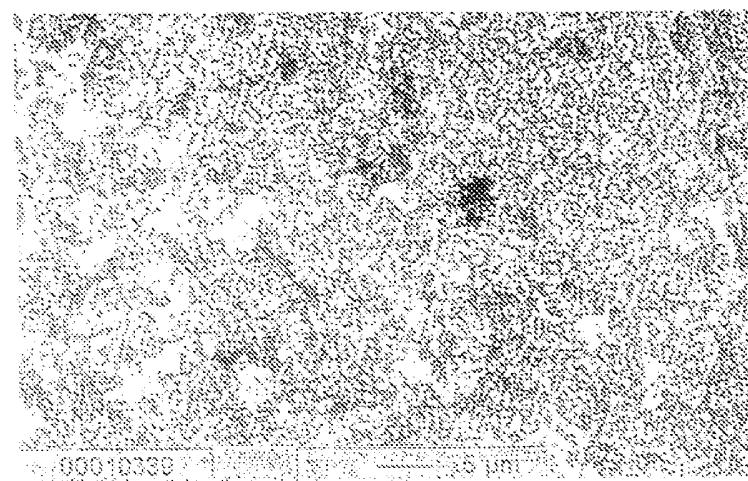


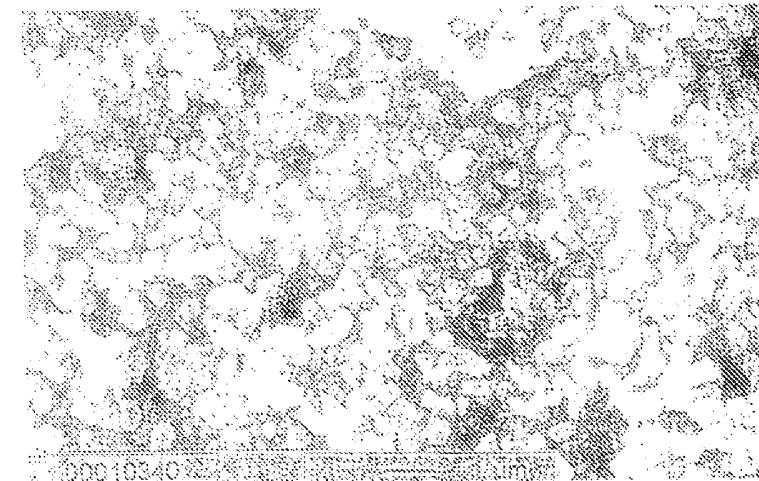
FIG. 11C



**FIG. 12A**



**FIG. 12B**



**FIG. 12C**

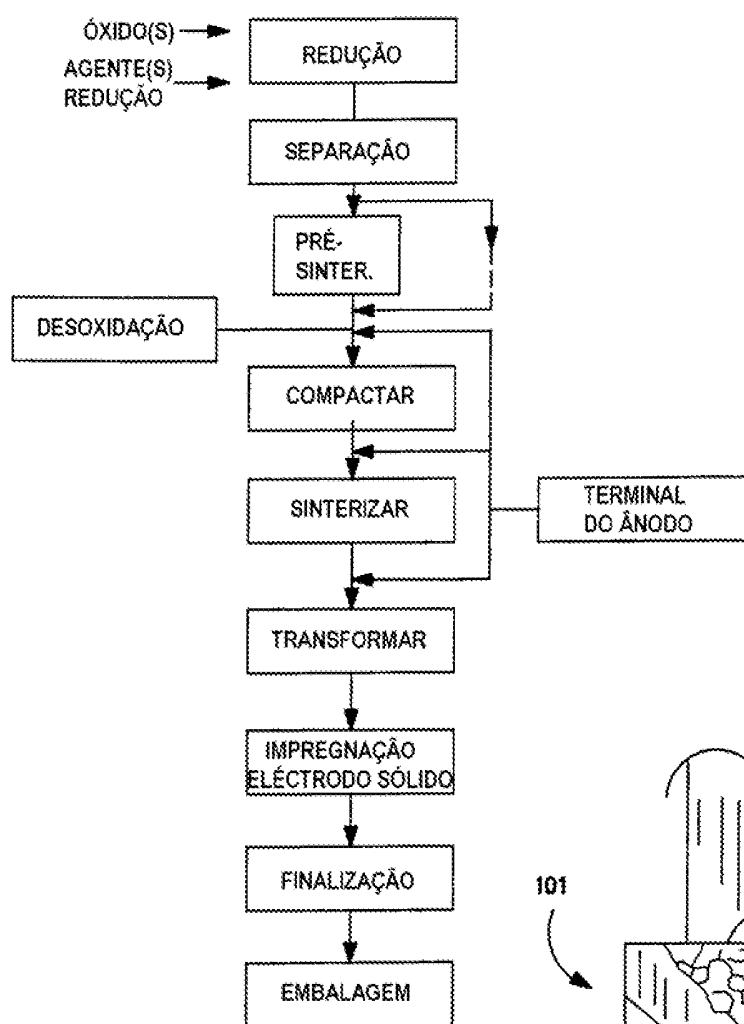


FIG. 13

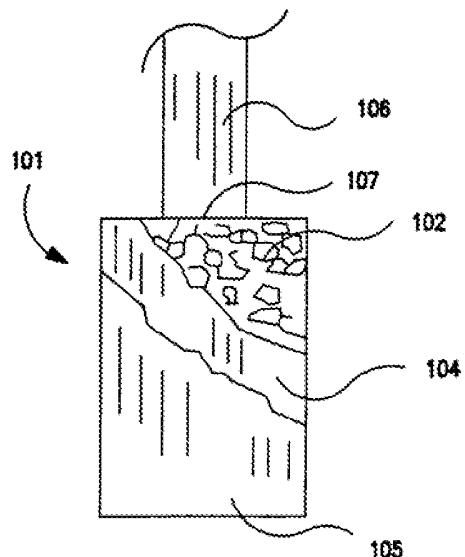


FIG. 15

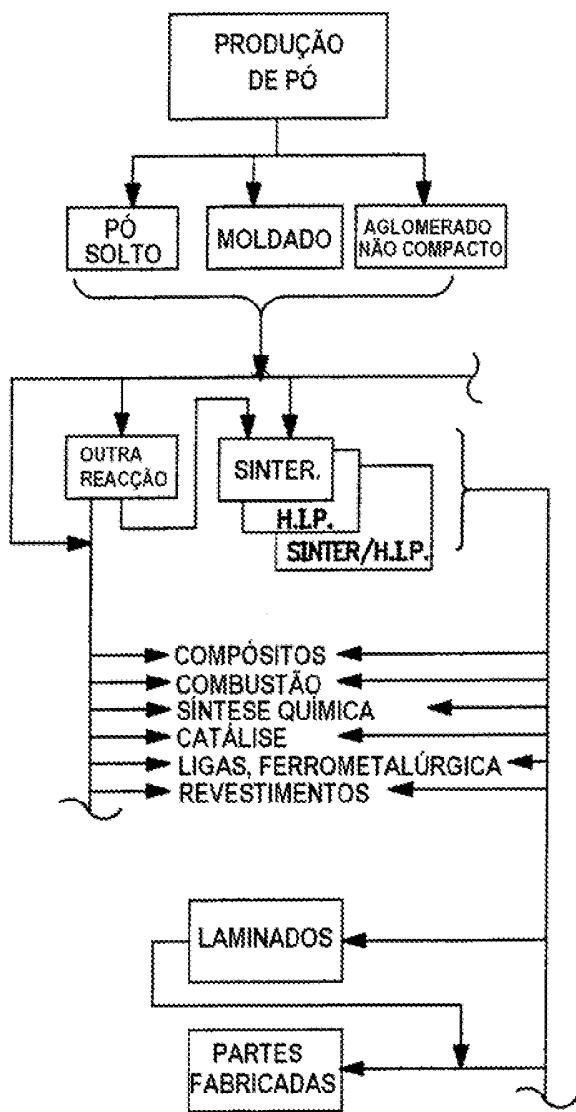


FIG. 14

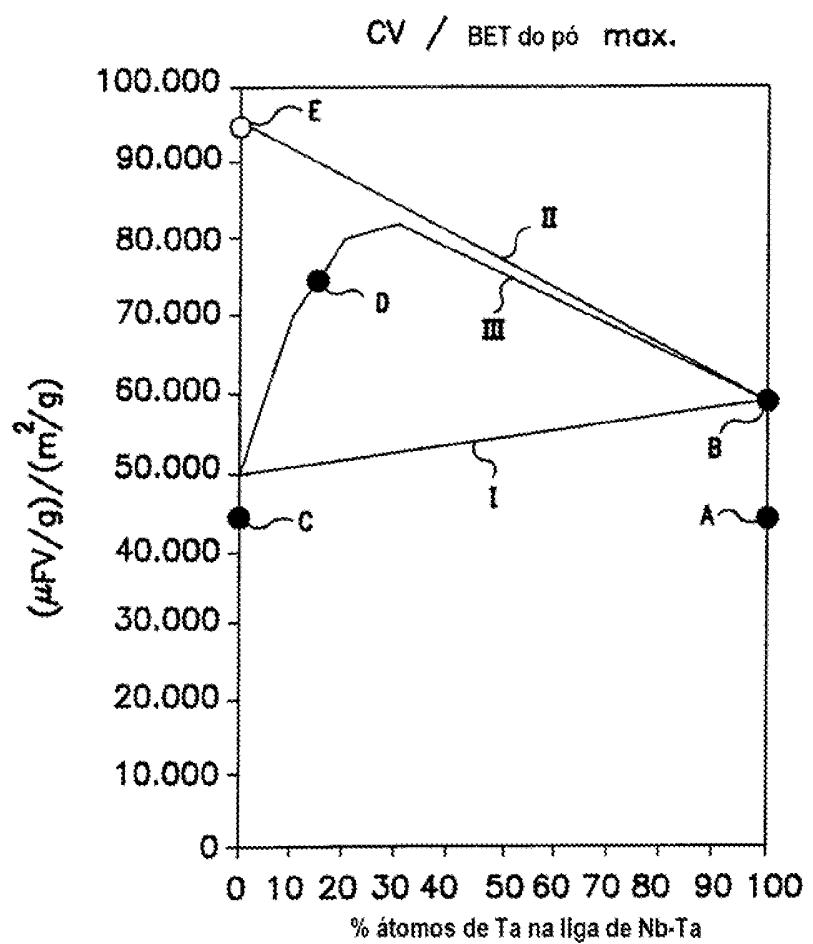


FIG. 16