

75.666/BT
P0203436

P02 03436 A2
KÖZZÉTÉVE

KIVONAT

Eljárás nióbbium- és/vagy tantálpor előállítására

Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Tokyo, JP

Eljárás nióbbium és/vagy tantál por előállítására, amely az alábbi lépésekből áll:

- első redukciós műveleti lépés amelynek során a nióbbium és/vagy tantál oxidot alkáli-fém és/vagy alkáli-földfém segítségével redukáljuk alacsony oxidációs fokú, (NbTa)O_x (ahol $x = 0,06 - 0,35$) összetételű oxid por előállítása céljából;
- az első redukciós műveleti lépés során keletkezett alkáli-fém vagy alkáli-földfém oxidok eltávolítása;
- második redukciós műveleti lépés, az első redukciós műveleti lépés során nyert alacsony oxidációs fokú oxid por redukálására alkáli-fém vagy alkáli-földfém olvadék segítségével, nióbbium és/vagy tantál por előállítása céljából.

Jellemző ábra: 1. ábra



75.666/BT
P0203436

KÖZZÉTÉVE

02

Eljárás nióbbium- és/vagy tantálpor előállítására

Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Tokyo, JP

A jelen találmány tárgya elektrolit-kondenzátor anyagaként alkalmazható nióbbium vagy tantál por és eljárás a nióbbium vagy tantál por előállítására, pontosabban olyan előállítási eljárás, amelynek során a nióbbium vagy tantál oxidot alkáli-fém vagy alkáli-földfém segítségével redukáljuk.

Nióbbium vagy tantál oxid, illetve fluorid redukálása útján alkáli-fémmel - mint például nátriummal vagy káliummal, illetve alkáli-földfémmel - mint például magnéziummal vagy kalciummal, majd az átlagosan 1,0 μm átmérőjű részecskéket egyenletesen elosztva, nagyon finom nióbbium vagy tantál por állítható elő, amelynek BET fajlagos felülete meghaladja az 5 m^2/g -ot.

Nióbbium vagy tantál port alkalmazva elektrolit-kondenzátor anyagaként, a kapacitás annál nagyobb, minél finomabb a por, illetve más szavakkal: minél nagyobb a fajlagos felület.

A nióbbium azonban könnyen oxidálódik és mivel az oxid stabil, minél finomabb a por, annál nagyobb az oxigén mennyisége, a felületi oxidáció következtében.

Ezen felül, amikor 0,1 - 1,0 μm primer részecske átmérőjű finom port próbálunk előállítani, redukáló anyagként alkáli-fém vagy alkáli-földfém alkalmazásával, ami exoterm reakció, a redukáló folyamat során termikus egyenetlenség lép fel és így nagyon finom - 0,01 μm nagyságrendű részecskék keletkeznek. Amikor ilyen nagyon finom fajtájú



részecskék vannak jelen, elvész az elektrolit-kondenzátor egyenletes szinterelésének lehetősége.

Problémát jelent továbbá, hogy a redukáló adalék - akár az alkáli-fém vagy az alkáli-földfém - feloldódik, a nióbiumban, illetve a tantálban marad és az elektrolit-kondenzátor kapacitására és elektromos jellemzőire ellentétes hatást gyakorol. Más szavakkal: ha a normális művelet során felhasznált redukáló adalék mennyisége az elméleti kémiai egyenértéknél nagyobb, annak egy része feloldódik a nióbiumban vagy tantálban. Az alkáli-fém, illetve alkáli-földfém szilárd-oldékonysági határértéke kicsi, azonban még így is mintegy 200 - 400 ppm alkáli-fém vagy alkáli-földfém is maradhat benne. Ezért a régebbi eljárásoknál nehéz volt lecsökkenteni a redukáló adalék, azaz más szavakkal az alkáli-fém, illetve alkáli-földfém mennyiségét 200 ppm-re, avagy annál kevesebbre.

Más részről a nióbium-, illetve tantál-oxid alkáli-fémmel, illetve alkáli-földfémmel való redukciója exoterm módon megy végbe és az alkáli-fém vagy alkáli-földfém közvetlen érintkezésbe kerül a nióbium-, illetve tantál-oxiddal, úgy, hogy a szabályozás még nehezebb.

A Totukai 2000-119710 lajstromszámú japán szabadalmi leírás szerint a redukció során keletkezett hő szabályozása céljából az alkáli-földfémmel, illetve ritka-földfémmel végzett redukciót két lépésben hajtják végbe és az első lépésben végbement reakció során $(\text{NbTa})\text{O}_x$ (ahol $x = 0,5 - 1,5$) összetételű, alacsony oxidációs fokú oxid port nyernek. A második lépést azután az első lépés redukciós termékéből a redukáló adalék oxidjának eltávolítása után hajtják végre. Ebben az esetben azonban a második lépés redukciós reakciójának szabályozása nehézségekbe ütközik és az a probléma, hogy a kapott por fajlagos felülete kicsi és a visszamaradt alkáli-fém és alkáli-földfém mennyisége nagy lett.

A jelen találmány tárgya elektrolit-kondenzátor céljára alkalmas nióbium és/vagy tantál por, valamint ennek a pornak előállítására.



Részletesebben: jelen találmány tárgya olyan előállítási módszer, amelynek során a nióbbium és/vagy tantál oxid redukcióját alkáli-fémmeel, illetve alkáli-földfémmeel két lépésben végezzük és az így nyert por fajlagos felülete nagy, a fajlagos felületre vonatkoztatott oxigén tartalom, valamint a visszamaradt alkáli-fém vagy alkáli-földfém mennyisége pedig kicsi.

Az 1. ábra a jelen találmány szerinti eljárás végrehajtására szolgáló egyik jellemző berendezés vázlatos keresztmetszeti nézetét mutatja.

A jelen találmány szerinti nióbbium és/vagy tantál por előállítási módszere a következő műveletekből áll:

- (1) Első redukciós műveleti lépés nióbbium és/vagy tantál oxid redukálására az alkáli-fémek és alkáli-földfémek csoportjába tartozók legalább egyikének felhasználásával, alacsony oxidációs fokú, $(\text{NbTa})\text{O}_x$ (ahol $x = 0,06 - 0,35$) összetételű, oxid por előállítása céljából.
- (2) Az első lépés redukciós művelete során keletkezett alkáli-fém és/vagy alkáli-földfém oxid eltávolítása.
- (3) Második redukciós műveleti lépés, az első redukciós műveleti lépés során nyert alacsony oxidációs fokú oxid por redukálására, alkáli-fémek és alkáli-földfémek csoportjába tartozók legalább egyike olvadékanak felhasználásával 400°C és 1200°C közötti hőmérsékleti tartományban, nióbbium és/vagy tantál por előállítása céljából.

A második lépésben végbement redukciós művelet során, amikor az alacsony oxidációs fokú oxid port redukáljuk, ami az első lépésben alkáli-fémek és alkáli-földfémek csoportjába tartozók legalább egyikének felhasználásával történt redukció során keletkezett, előnyös, ha az alkáli-fémek és alkáli-földfémek csoportjába tartozók legalább egyikét tartalmazó keverékben, annak mennyiségét az alacsony oxidációs fokú oxid porban visszamaradt oxigén eltávolításához szükséges sztöchiometriai arány 0,5-1,5-szörös kémiai egyenértékére állítjuk be, úgy, hogy az alkáli-fémek és alkáli-földfémek csoportjába tartozók legalább egyikének visszamaradó mennyisége legfeljebb 200 ppm vagy annál kevesebb legyen. A második lépésben lefolytatott redukciós



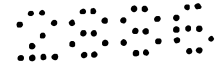
művelet 400°C - 1200°C hőmérsékleten való végzése ugyancsak hatásos a visszamaradt fém mennyiségének csökkentésére.

A második lépésben lefolytatott redukciós művelet során, az alacsony oxidációs fokú oxid port közvetlen érintkezésbe hozva az alkáli-fémek és alkáli-földfémek csoportjába tartozók legalább egyikével, a primer részecskéket az oxigén eltávolításával egyidejűleg úgy szabályozzuk, hogy kialakul a jelen találmány szerinti egyenletes eloszlású - 0,1 - 1,0 µm primer részecske átmérőjű - nióbbium és/vagy tantál por, amelyben a BET fajlagos felületre vonatkoztatott oxigén mennyisége m²/g-ban kifejezve 3100 ppm vagy kevesebb.

A jelen találmány szerint nióbbium és/vagy tantál por előállítása céljából a nióbbium és/vagy tantál oxid redukciója alkáli-fémekkel vagy alkáli-földfémekkel két lépésben történik; az első lépésben (NbTa)_xO_x (ahol x = 0,06 - 0,35) összetételű, alacsony oxidációs fokú oxid port nyerünk, majd a második lépésben az első lépés redukciós reakciója során keletkezett alkáli-fém és alkáli-földfém oxidokat eltávolítjuk és az első lépésben a redukciós reakcióval előállított alacsony oxidációs fokú oxid port alkáli-fém vagy alkáli-földfém olvadékkal redukáljuk, nióbbium és/vagy tantál por előállítása céljából. Ebben az esetben az első lépés reakciójának szabályozására ajánlatos az anyagokat egymás után adagolni, illetve az adagolást gőz formájában végezni. Ezeknek a módszereknek alkalmazásakor a műveletek további lépésekre osztva végezhetők.

Ha „x” értéke 0,06-nál kisebb a redukció részlegesen ment végbe és a redukáló adalékként alkalmazott alkáli-fém vagy alkáli-földfém a nióbbiumba vagy tantálba diffundált és szennyezésként maradt vissza. Ha „x” értéke 0,35-nél nagyobb, fölös mennyiségű oxid van jelen, így a második lépésben több hő keletkezik és részecskék durvák lesznek.

A második redukciós műveleti lépésben, mivel redukáló adalékként alkáli-fém vagy alkáli-földfém olvadék van jelen, ez gátolja a nióbbium vagy tantál felületi diffúzióját és így lehetséges a fajlagos felület csökkentésének visszaszorítása, amikor a részecskék egymással kötésbe kerülnek. Az alkáli-fém vagy alkáli-földfém olvadék, mint redu-



káló adalék, jó nedvesítő képességgel rendelkezik és így a kapillaritás révén egyenletesen tud behatolni a finom nióbbium vagy tantál porba. Ennek eredményeként lehetővé válik az igen finom - $0,01 \mu\text{m}$ nagyságrendű - részecskék keletkezésének visszaszorítása és egyenletes eloszlású, $0,1-1,0 \mu\text{m}$ átmérőjű primer részecskékből álló finom por előállítás.

Amikor az első redukciós műveleti lépés során nyert alacsony oxidációs fokú oxid port alkáli-fémvel vagy alkáli-földfémvel redukáljuk, a visszamaradt alkáli-fém vagy alkáli-földfém mennyisége 200 ppm -re vagy az alá csökkenthető azáltal, hogy a keverékben az alkáli-fém vagy az alkáli-földfém mennyiségét az alacsony oxidációs fokú oxid porban visszamaradt oxigén eltávolításához szükséges sztöchiometriai arány $0,5-1,5$ -szörös kémiai egyenértékére állítjuk be. Ennek az a célja, hogy amikor az alkáli-fém vagy az alkáli-földfém érintkezésbe kerül a nióbbiummal vagy tantállal, az reakcióba lép a visszamaradt oxigénnel, ami megnehezíti, hogy az alkáli-fém vagy az alkáli-földfém a nióbbiumban vagy tantálban szilárd oldat formájában oldódjék. Ha kémiai egyenérték kisebb $0,5$ -nél, a redukció nem kielégítő, oxigén felesleg marad vissza, amikor viszont a kémiai egyenérték $1,5$ -nél nagyobb, megnövekszik a visszamaradt redukáló adalék mennyisége, azaz megnő a visszamaradt alkáli-fém vagy alkáli-földfém mennyisége.

Emellett, noha még így sem elegendő a keverékben az alkáli-fémnek vagy az alkáli-földfémnek a sztöchiometriai érték $0,5-1,5$ -szeres kémiai egyenértékű mennyisége az alacsony oxidációs fokú oxid porban visszamaradt oxigén eltávolításához, a visszamaradt oxigén mennyisége 7000 ppm vagy kevesebb, a BET fajlagos felület m^2/g -ban kifejezve $0,6$ vagy több és a visszamaradt oxigén aránya a BET fajlagos felületre vonatkoztatva 3100 vagy kevesebb. Ennek oka, hogy a redukáló adalékként alkalmazott alkáli-fém vagy alkáli-földfém jó nedvesítő képességgel rendelkezik és a kapillaris jelenség következtében egyenletesen be tud hatolni a finom nióbbium vagy tantál porba. A nyersanyagként felhasznált nióbbium és/vagy tantál oxid nincs külön meghatározva, azonban előnyös a nióbbium-pentoxid, a tantál-pentoxid, illetve azok keveréke. A nátrium, kálium, magnézium és kalcium egyaránt előnyösen alkalmazható, mint alkáli-fém vagy alkáli-földfém redukáló adalék.



Az első redukciós műveleti lépés során az alkáli-fémet vagy alkáli-földfémet a nióbbium vagy tantál portól elkülönítve visszük be, majd az alkáli-fémet vagy alkáli-földfémet a nióbbium vagy tantál oxid porral gőz formában hozzuk érintkezésbe. Ezen a módon a redukáló fázisban a reakció sebessége állandó lesz és lehetségessé válik az egységnyi idő alatti hőképződést visszaszorítani. A redukció sebessége szabályozható az alkáli-fém vagy alkáli-földfém gőznyomásával és az alkalmazott hőmennyiség hőmérsékletével. Az első lépésben az alkalmazott hőmérséklet előnyösen 600°C - 1400°C és a hő alkalmazásának ideje 1-8 óra, a részecske mérettől függően.

Magnézium esetén például kívánatos, hogy az alkalmazott hőmérséklet 800°C vagy több legyen. Ha az alkalmazott hőmérséklet kisebb, mint 800°C , a párologtatás során endoterm reakció lép fel és így a magnézium elgőzölögtetése nem zajlik le kielégítően. Más alkáli-fémek vagy alkáli-földfémek esetén a hőmérséklet az egységnyi idő alatt keletkezett hőmennyiség és a redukció művelet befejezéséig eltelt idő szerint választható meg.

Ha a redukció során nyert alacsony oxidációs fokú oxid por hőmérséklete meghaladja az 1400°C -ot, szinterelés jön létre és a por durvává válik; ezért előnyös, ha a redukció hőmérséklete 1400°C vagy kevesebb. Másrészt, ha a hőmérséklet 600°C -nál kisebb, nem elég nagy a reakcióhoz. A redukciós reakció 8 óra vagy annál kevesebb idő alatt befejeződik, ezért nem szükséges a reakciót ennél hosszabb ideig fenntartani. Ha a reakciót hosszú ideig magas hőmérsékleten folytatjuk le, lehetséges, hogy a részecskék durvák lesznek. Ha viszont a reakciót egy óránál rövidebb ideig folytatjuk le, lehetséges, hogy a redukáló reakció nem megy kielégítően végbe.

Ha a redukciót inert gáz - például argon vagy nitrogén - atmoszférában hajtva végre, a redukáló reakció egyenletesebben és stabilabban zajlik le.

A második redukciós műveleti lépés abban különbözik az első redukciós műveleti lépéstől, hogy az alacsony oxidációs fokú oxid port speciális redukáló fém olvadékával keverjük össze. Az olvadt redukáló adalék jelenléte gátolja a nióbbium vagy tantál diffúzióját, így lehetőség nyílik visszaszorítani a fajlagos felület csökkenését. Itt is, mint



az első redukciós műveleti lépés során előnyös, ha a második lépés redukciós műveletét 400°C - 1200°C hőmérsékleten végezzük, amelyben a második lépés hőmérséklete azonos vagy kisebb, mint az első lépésben és a hőntartás ideje 1-4 óra. Normál körülmények között a nióbiumban vagy a tantálban a szennyező elemek szilárd-oldékonysági határa a hőmérséklet emelkedésével növekszik és a diszperzió is gyorsabb lesz. Ha magas a hőmérséklet, mint a gőzfázisú redukciónál, a redukció megfelelően végbemegy és amikor felesleges mennyiségű redukáló fém-gőz van jelen, a redukáló fém oldékonysága nagy lesz és a visszamaradó redukáló fém-mennyiség megnő. Ezért a második lépésben a redukciót az első redukciós műveleti lépésével azonos, vagy annál alacsonyabb hőmérsékleten hajtjuk végre, illetve pontosabban: a redukció tökéletes végrehajtása céljából a 400°C és 1200°C közötti hőmérséklet tartományban meghatározott mennyiségű redukáló adalékot szükséges alkalmazni.

Az első lépésben a nióbium és/vagy tantál oxidot alkáli-fém vagy alkáli-földfém felhasználásával redukálva (NbTa) O_x (ahol $x = 0,06 - 0,35$) összetételű, alacsony oxidációs fokú oxid port nyerünk és a redukciós művelet befejezését a redukált anyag tömeg-változásának mérésével állapítjuk meg.

Az első redukciós műveleti lépés során keletkezett alkáli-fém és/vagy alkáli-földfém oxidok eltávolítására savas kilúgozást alkalmazunk.

A második redukciós műveleti lépésben, ahol az első redukciós műveleti lépés során nyert alacsony oxidációs fokú oxid port alkáli-fém vagy alkáli-földfém felhasználásával redukáljuk, nióbium vagy tantál por előállítására céljából, figyelmet kell fordítani arra, hogy olvadékot alkalmazunk redukáló adalékként és a teljes redukciót alacsony hőmérsékleten, a redukáló adalék meghatározott mennyiségének felhasználásával hajtjuk végre.

Az átlagos részecske átmérő meghatározása lézer-diffrakciós módszerrel (mint például mikro-tracking), az oxigén tartalomé infravörös adszorpciót alkalmazó oxigén-analizátorral, illetve a fajlagos felület mérése az ISO 9277 nemzetközi szabványban leírt módszerrel végezhető.



Példák

Az alábbiakban példákat és összehasonlító példákat mutatunk be (lásd - 1. táblázat).

1. példa

Henger alakú, nióbiumból készült 2 tartályt vertikális típusú 1 elektromos kemencébe helyeztünk - mint ez az 1. ábrán látható - majd ennek a 2 reakció-tartálynak az aljára helyeztük a nióbiumból készült 4 edényt a redukáló fém számára, valamint a 4 edény fölött úgy helyezzük el a nióbiumból készült 6 tálcat a nyers oxid anyag részére, hogy a 4 edény és a 6 tálca között bőségesen maradjon hely.

Belehelyeztünk nyersanyagként 500 g nióbiium-pentoxidot (átlagos részecske átmérő: 3,5 μm) és redukáló fémként használt magnéziumot (Ube Sangyo Ltd., 99,97 % tisztaságú nagy darabot), az oxid porra vonatkoztatva 1,1 mol kémiai egyenértékben.

A nióbiumból készült 2 reakció-tartályra helyeztük a 2a fedelet és a 2a fedélen kialakított gázbevezető nyíláson át argon gázt vezettünk be 100 ml/perc sebességgel, mialatt egyidejűleg a 2 reakció-tartályon belül a hőmérsékletet az 1 elektromos kemence 1a fűtőeleme segítségével 1000°C-on tartottuk; a reakciót 6 órán keresztül folytattuk. Lehűtés után az alacsony oxidációs fokú oxid port elvettük a 6 tálcáról és 1 normál sósavba vittük, hogy oldással eltávolítsuk a magnézium-oxidot, majd a port vízzel kimostuk és megszártítottuk. Az így kapott alacsony oxidációs fokú oxid por tömege 360 g volt, összetétele $\text{NbO}_{0,3}$.

Az alacsony oxidációs fokú oxid port a nióbiumból készült 2 reakció-tartály 6 tálcájára helyeztük és 0,9 kémiai egyenértékű mennyiségben magnéziumot (Kanto Chemical Co., 99 % vagy annál nagyobb tisztaságút, darabokra vágva) adtunk és kevertünk a 6 tálcán levő alacsony oxidációs fokú oxid porhoz, majd 2 órán át 800°C hőmérsékleten folytattuk az olvadék reakciót.

Más szavakkal: a 2a fedelet a nióbiumból készült 2 reakció-tartályra helyeztük és 100 ml/perc sebességgel argon gázt vezettünk be a 2a fedélen kialakított nyíláson, mialatt



egyidejűleg a 2 reakció-tartályban 800°C-on tartottuk az 1 elektromos kemence 1a fűtőeleme segítségével. A reakciót 2 óra alatt folytattuk le. Lehűtés után a 6 tálcán levő port kivettük és 1 normál sósav oldatba vittük, hogy a magnézium-oxidot oldással eltávolítsuk, majd a port vízzel kimostuk és megszártottuk. A por tiszta nióbbium por volt, amelynek megmértük a BET fajlagos felületét, átlagos részecske átmérőjét és oxigén tartalmát és megállapítottuk, hogy a BET fajlagos felület 1,6 m²/g, az átlagos részecske átmérő 0,6 μm, az oxigén tartalom 4800 ppm és a magnézium tartalom 150 ppm.

2. példa

Az 1. példa szerinti első redukciós műveleti lépés reakció hőmérséklete ebben az esetben 1100°C-ra változott és a 6 nióbbiumból készült tálcára helyezett - az első redukciós műveleti lépés során nyert - alacsony oxidációs fokú oxid porhoz magnéziumot (Kanto Chemical Co., 99 % vagy annál nagyobb tisztaságút, darabokra vágva) 0,8 kémiai egyenértékű mennyiségben adtunk és kevertünk. Az oxid por összetétele NbO_{0,3}, tömege 365 g volt.

A második redukciós műveleti lépésben a 2a fedelet a nióbbiumból készült 2 reakció-tartályra helyeztük és 100 ml/perc sebességgel argon gázt vezettünk be a 2a fedélen kialakított nyíláson, mialatt egyidejűleg a hőmérsékletet a 2 reakció-tartályban 750°C-on tartottuk az 1 elektromos kemence 1a fűtőeleme segítségével; az olvadék reakciót 4 óra alatt folytattuk le. Lehűtés után a 6 tálcán levő port levettük és 1 normál sósav oldatba vittük, hogy a magnézium-oxidot kioldjuk és eltávolítsuk, majd a port vízzel kimostuk és megszártottuk. A por tiszta nióbbium por volt, amelynek megmértük a BET fajlagos felületét, átlagos részecske átmérőjét és oxigén tartalmát és megállapítottuk, hogy a BET fajlagos felület 2,0 m²/g, az átlagos részecske átmérő 0,5 μm, az oxigén tartalom 5700 ppm és a magnézium tartalom 130 ppm.

3. példa

Henger alakú, nióbbiumból készült 2 tartályt a vertikális típusú 1 elektromos kemencébe helyeztünk - mint ez az 1. ábrán látható - majd ennek a 2 reakció-tartálynak az aljára helyeztük a 4 nióbbium edényt a redukáló fém számára, valamint a 4 edény fölött úgy



helyezzük el a 6 nióbbium tálcát a nyers oxid anyag részére, hogy a 4 edény és a 6 tálca között bőségesen maradjon hely.

Belehelyeztünk nyersanyagként 500 g tantál-pentoxidot (átlagos részecske átmérő: 2,4 μm) és redukáló fémként használt magnéziumot (Ube Sangyo Ltd, 99,97 % tisztaságú nagy darabot), az oxid porra vonatkoztatva 1,0 mol kémiai egyenértékben.

A nióbbiumból készült 2 reakció-tartályra helyeztük a 2a fedelet és a 2a fedélen kialakított gázbevezető nyíláson át argon gázt vezettünk be 100 ml/perc sebességgel, mialatt egyidejűleg a 2 reakció tartályon belül a hőmérsékletet az 1 elektromos kemence 1a fűtőeleme segítségével 800°C-on tartottuk; a reakciót 6 órán keresztül folytattuk. Lehűtés után az alacsony oxidációs fokú oxid port kivettük a 6 tálcáról és 1 normál sósavba vittük, hogy kioldjuk és eltávolítsuk a nátrium-oxidot, majd a port vízzel kimostuk és megszáritottuk. Az így kapott alacsony oxidációs fokú oxid por összetétele $\text{TaO}_{0,2}$, tömege 392 g volt.

Az alacsony oxidációs fokú oxid port a nióbbiumból készült 2 reakció-tartály 6 tálcájára helyeztük és 0,8 kémiai egyenértékű mennyiségben nátriumot (Kanto Chemical Co., 99 % vagy annál nagyobb tisztaságút, darabokra vágva) adtunk és kevertünk a 6 tálcán levő alacsony oxidációs fokú oxid porhoz.

A 2a fedelet a nióbbiumból készült 2 reakció-tartályra helyeztük és 100 ml/perc sebességgel argon gázt vezettünk be a 2a fedélen kialakított nyíláson, mialatt egyidejűleg a 2 reakció-tartályban a hőmérsékletet 800 °C-on tartottuk az 1 elektromos kemence 1a fűtőeleme segítségével, és az olvadék reakciót 2 óra alatt folytattuk le. Lehűtés után a 6 tálcán levő port levettük és 1 normál sósav oldatba vittük, hogy a magnézium-oxidot kioldjuk és eltávolítsuk, majd a port vízzel kimostuk és megszáritottuk. A por tiszta nióbbium por volt, amelynek megmértük a BET fajlagos felületét, átlagos részecske átmérőjét és oxigén tartalmát és megállapítottuk, hogy a BET fajlagos felület 3,2 m^2/g , az átlagos részecske átmérő 0,4 μm , az oxigén tartalom 3000 ppm és a magnézium tartalom 110 ppm.



4. példa

Henger alakú, nióbiumból készült 2 tartályt vertikális típusú 1 elektromos kemencébe helyeztünk - mint ez az 1. ábrán látható - majd ennek a 2 reakció-tartálynak az aljára helyeztük a 4 nióbiium edényt a redukáló fém számára, valamint a 4 edény fölött úgy helyeztük el a 6 nióbiium tálcát a nyers oxid anyag számára, hogy a 4 edény és a 6 tálca között bőségesen maradjon hely.

Belehelyeztünk nyersanyagként 500 g nióbiium-pentoxidot (átlagos részecske átmérő: 3,5 μm) és redukáló fémként használt magnéziumot (Ube Sangyo Ltd, 99,97 % tisztaságú nagy darabot), az oxid porra vonatkoztatva 1,0 mol kémiai egyenértékben.

A 2 nióbiium 2 reakció-tartályra helyeztük a 2a fedelet és a 2a fedélen kialakított gáz-bevezető nyíláson át argon gázt vezettünk be 100 ml/perc sebességgel, mialatt egyidejűleg a 2 reakció tartályon belül a hőmérsékletet az 1 elektromos kemence 1a fűtőeleme segítségével 1000°C-on tartottuk és a reakciót 4 órán keresztül folytattuk. Lehűtés után az alacsony oxidációs fokú oxid port eltávolítottuk a 6 tálcáról és 1 normál sósavba vittük, hogy kioldjuk és eltávolítsuk a magnézium-oxidot, majd a port vízzel kimosztuk és megszáritottuk. Az így kapott alacsony oxidációs fokú oxid por, összetétele $\text{TaO}_{0,15}$, tömege 355 g volt.

Az alacsony oxidációs fokú oxid port a nióbiumból készült 2 reakció-tartály 6 tálcájára helyeztük és 0,9 mol kémiai egyenértékű mennyiségben magnéziumot (Kanto Chemical Co., 99 % vagy annál nagyobb tisztaságú, darabokra vágva) adtunk és kevertünk a 6 tálcán levő alacsony oxidációs fokú oxid porhoz.

A 2a fedelet a nióbiumból készült 2 reakció-tartályra helyeztük és 100 ml/perc sebességgel argon gázt vezettünk be a 2a fedélen kialakított nyíláson, mialatt egyidejűleg a 2 reakció-tartályban 800°C-on tartottuk a hőmérsékletet az 1 elektromos kemence 1a fűtőeleme segítségével; a reakciót 2 óra alatt folytattuk le. Lehűtés után a 6 tálcán levő port levettük és 1 normál sósav oldatba vittük, hogy a magnézium-oxidot kioldjuk és eltávolítsuk, majd a port vízzel kimosztuk és megszáritottuk. A por tiszta nióbiium por volt, amelynek megmértük a BET fajlagos felületét, átlagos részecske átmérőjét és



oxigén tartalmát és megállapítottuk, hogy a BET fajlagos felület $1,9 \text{ m}^2/\text{g}$, az átlagos részecske átmérő $0,5 \text{ }\mu\text{m}$, az oxigén tartalom 4300 ppm és a magnézium tartalom 130 ppm .

5. példa

A henger alakú, nióbiumból készült 2 tartályt a vertikális típusú 1 elektromos kemencébe helyeztünk - mint ez az 1. ábrán látható - majd ennek a 2 reakció-tartálynak az aljára helyeztük a 4 nióbiium edényt a redukáló fém részére, valamint a 4 edény fölött úgy helyeztük el a 6 nióbiium tálcát a nyers oxid anyag számára, hogy a 4 edény és a 6 tálca között bőségesen maradjon hely.

Belehelyeztünk nyersanyagként 500 g tantál-pentoxidot (átlagos részecske átmérő: $2,4 \text{ }\mu\text{m}$) és a redukáló fémként használt nátriumot (Kanto Chemical Co., 99% tisztaságú nagy darabot), az oxid porra vonatkoztatva $1,0 \text{ mol}$ kémiai egyenértékben.

A 2 nióbiium reakció-tartályra helyeztük a 2a fedelet és a 2a fedélen kialakított gázbevezető nyíláson át argon gázt vezettünk be 100 ml/perc sebességgel, mialatt egyidejűleg a 2 reakció-tartályon belül a hőmérsékletet az 1 elektromos kemence 1a fűtőeleme segítségével 800°C -on tartottuk; a reakciót 6 óra n keresztül folytattuk. Lehűtés után az alacsony oxidációs fokú oxid port kivettük a 6 tálcáról és 1 normál sósavba vittük, hogy kioldjuk és eltávolítsuk a nátrium-oxidot, majd a port vízzel kimostuk és megszáritottuk. Az így kapott alacsony oxidációs fokú oxid por összetétele $\text{TaO}_{0,2}$, tömege 392 g volt.

Az alacsony oxidációs fokú oxid port a 6 nióbiium tálcára helyeztük és $0,8 \text{ kémiai}$ egyenértékű mennyiségben nátriumot (Kanto Chemical Co., 98% vagy annál nagyobb tisztaságú pelletek) adtunk és kevertünk a 6 tálcán levő alacsony oxidációs fokú oxid porhoz.

A 2a fedelet a 2 nióbiium reakció-tartályra helyeztük és 100 ml/perc sebességgel argon gázt vezettünk be a 2a fedélen kialakított nyíláson, mialatt egyidejűleg a 2 reakció-tartályban hőmérsékletet 800°C -on tartottuk az 1 elektromos kemence 1a fűtőelem se-



gítségével, és a reakciót 2 óra alatt folytattuk le. Lehűtés után a 6 tálcán levő port levettük és 1 normál sósav oldatba vittük, hogy a nátrium-oxidot kioldjuk és eltávolítsuk, majd a port vízzel kimostuk és megszáritottuk. A por tiszta tantál por volt, amelynek megmértük a BET fajlagos felületét, átlagos részecske átmérőjét és oxigén tartalmát és megállapítottuk, hogy a BET fajlagos felület $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$, az átlagos részecske átmérő $0,6 \text{ }\mu\text{m}$, az oxigén tartalom 3000 ppm és a magnézium tartalom 48 ppm.

1. összehasonlító példa

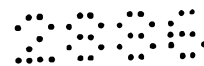
Az 1. példa második redukciós műveleti lépésében a magnézium kémiai egyenértékét 1,7-re változtattuk és a redukciót 1050°C hőmérsékleten hajtottuk végre, 4 óra alatt. A kapott redukált anyagot 1 normál sósavba vittük a magnézium kilúgozása céljából, majd a port vízzel kimostuk és kiszáritottuk. A por tiszta nióbium fém volt, tömege 340 g. A BET fajlagos felület $2,1 \text{ m}^2/\text{g}$, az átlagos részecske átmérő $0,8 \text{ }\mu\text{m}$, az oxigén tartalom 5100 ppm és a magnézium tartalom 370 ppm volt.

2. összehasonlító példa

Az 1.példa első redukciós műveleti lépésében a magnézium kémiai egyenértékét 0,85-re változtattuk és a redukciót 1050°C hőmérsékleten hajtottuk végre, 4 óra alatt. A kapott redukált anyagot 1 normál sósavba vittük a magnézium kilúgozása céljából, majd a port vízzel kimostuk és kiszáritottuk. A por összetétele $\text{NbO}_{0,4}$ volt, tömege 370 g. A második redukciós műveleti lépésben a porhoz 0,9 kémiai egyenértéknek megfelelő mennyiségű magnéziumot adtunk és kevertünk, az olvadékból végzett reakciót 800°C hőmérsékleten 2 óra alatt hajtottuk végre. A BET fajlagos felület $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$, az átlagos részecske átmérő $2,3 \text{ }\mu\text{m}$, az oxigén tartalom 7300 ppm és a magnézium tartalom 570 ppm volt. A második redukciós műveleti lépés során a por által fejlesztett hő nagy volt és a részecskék durvák lettek, az is feltételezhető, hogy a magnézium a helyi hő fejlődés következtében összekeveredett a porral.

3. összehasonlító példa

Az 1. példa első redukciós műveleti lépésében a magnézium kémiai egyenértékét 0,95-re változtattuk és a redukciót 1050°C hőmérsékleten hajtottuk végre, 4 óra alatt. A kapott redukált anyagot 1 normál sósavba vittük a magnézium elválasztása céljából,



majd a port vízzel kimostuk és kiszárítottuk A por összetétele $\text{NbO}_{0,25}$ volt, tömege 355 g. A második redukációs műveleti lépésben az alacsony oxidációs fokú oxid porhoz 0,3 kémiai egyenértéknek megfelelő mennyiségű magnéziumot adtunk és kevertünk, a reakciót 800°C hőmérsékleten 2 óra alatt hajtottuk végre. A BET fajlagos felület $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$, az átlagos részecske átmérő $0,5 \mu\text{m}$, az oxigén tartalom 29000 ppm és a magnézium tartalom 67 ppm volt.

4. összehasonlító példa

Az 1. példa első redukációs műveleti lépésében a magnézium kémiai egyenértékét 0,95-re változtattuk és a redukciót 1050°C hőmérsékleten hajtottuk végre, 4 óra alatt. A kapott redukált anyagot 1 normál sósavba vittük a magnézium kilúgozása céljából, majd a port vízzel kimostuk és kiszárítottuk A por összetétele $\text{NbO}_{0,25}$ volt, tömege 355 g. A második redukációs műveleti lépésben az alacsony oxidációs fokú oxid porhoz 2,0 kémiai egyenértéknek megfelelő mennyiségű magnéziumot adtunk és kevertünk, a reakciót 800°C hőmérsékleten 2 óra alatt hajtottuk végre. A BET fajlagos felület $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$, az átlagos részecske átmérő $0,6 \mu\text{m}$, az oxigén tartalom 5300 ppm és a magnézium tartalom 370 ppm volt.

1.táblázat

	Anyag	Redukáló anyag		X	Hőmérséklet (idő)	
		(kémiai egyenérték, mol)			1. lépés	2. lépés
		1. lépés	2. lépés			
1. példa	Nb oxid	Mg(1,1)	Mg(0,9)	0,2	1000(6)	800(2)
2. példa	Nb oxid	Mg(1,1)	Mg(0,8)	0,3	1100(6)	800(4)
3. példa	Ta oxid	Mg(1,0)	Mg(0,8)	0,2	1000(6)	800(2)
4. példa	Nb oxid	Mg(1,0)	Mg(0,9)	0,15	1000(4)	800(2)
5. példa	Ta oxid	Na(1,0)	Na(0,8)	0,2	800(6)	800(2)
1. ö.péld	Nb oxid	Mg(1,1)	Mg(1,7)	0,2	1000(6)	1050(4)
2. ö.péld	Nb oxid	Mg(0,85)	Mg(0,9)	0,4	1050(4)	800(2)
3. ö.péld	Nb oxid	Mg(0,95)	Mg(0,3)	0,25	1050(4)	800(2)
4. ö.péld	Nb oxid	Mg(0,95)	Mg(2,0)	0,25	1050(4)	800(2)

(ö.péld: összehasonlító példa)



A jelen találmány eljárást ismerteti nióbbium vagy tantál oxid redukálásra alkáli-fém vagy alkáli-földfém segítségével, amely eljárás a redukáló adalék mennyiségének szabályozásával alkalmas elektrolit-kondenzátorok készítésére felhasználható, kis mennyiségű maradék oxigént és redukáló fémet tartalmazó, finom nióbbium és tantál por előállítására.



Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás nióbbium és/vagy tantál por előállítására, azzal jellemezve, hogy a következő műveleteket hajtjuk végre:

(1) első redukciós műveleti lépés, nióbbium és/vagy tantál oxid redukálására, az alkáli-fémek és alkáli-földfémek csoportjába tartozók legalább egyikének felhasználásával, alacsony oxidációs fokú, (NbTa) O_x (ahol $x = 0,06 - 0,35$) összetételű oxid por előállítása céljából;

(2) az első lépés redukciós művelete során keletkezett alkáli-fém és/vagy alkáli-földfém oxid eltávolítása;

(3) második redukciós műveleti lépés, az első redukciós műveleti lépés során nyert alacsony oxidációs fokú oxid por redukálására, az alkáli-fémek és alkáli-földfémek csoportjába tartozók legalább egyike olvadáskának felhasználásával, 400°C és 1200°C közötti hőmérsékleti tartományban, nióbbium és/vagy tantál por előállítása céljából.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás nióbbium és/vagy tantál por előállítására, azzal jellemezve, hogy a második lépésben végbement redukciós művelet során az első lépésben az alkáli-fémek és alkáli-földfémek csoportjába tartozók legalább egyikének felhasználásával történt redukció útján keletkezett alacsony oxidációs fokú oxid port redukáljuk, az alacsony oxidációs fokú oxid porban visszamaradt oxigén eltávolításához szükséges sztöchiometriai arány 0,5-1,5-szörös kémiai egyenértékére állítva be a keverékben az alkáli-fémek és alkáli-földfémek csoportjába tartozók legalább egyikének mennyiségét, úgy, hogy az alkáli-fémek és alkáli-földfémek csoportjába tartozók legalább egyikének visszamaradó mennyisége legfeljebb 200 ppm legyen.

3. Az 1. és 2. igénypont szerinti eljárással előállított nióbbium és/vagy tantál por, azzal jellemezve, hogy a nióbbium és/vagy tantál por egyenletes eloszlású, 0,1 - 1,0 μm primer részecske átmérőjű és benne a BET fajlagos felületre vonatkoztatott oxigén mennyisége m^2/g -ban kifejezve legfeljebb 3100 ppm.



KÖZZÉTÉVE

Fig. 1

