(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월18일
(11) 등록번호 10-2781979
(24) 등록일자 2025년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 33/003 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7022578
(22) 출원일자(국제) 2020년05월27일
심사청구일자 2022년11월18일
(85) 번역문제출일자 2022년07월01일
(65) 공개번호 10-2022-0140485
(43) 공개일자 2022년10월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/020819
(87) 국제공개번호 WO 2021/161550
국제공개일자 2021년08월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-023788 2020년02월14일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2018127392 A
JP2008081378 A
CN103616773 A

(73) 특허권자
미쓰이금속광업주식회사
일본국도쿄도시나가와구오사키1-11-1
(72) 발명자
하라 슈헤이
일본 8360003 후쿠오카켄 오무타시 도오센 2081 미쓰이금속광업주식회사 내
아라카와 다이키
일본 8360003 후쿠오카켄 오무타시 도오센 2081 미쓰이금속광업주식회사 내
구마가이 아키노리
일본 8360003 후쿠오카켄 오무타시 도오센 2081 미쓰이금속광업주식회사 내
(74) 대리인
양영준, 김명곤

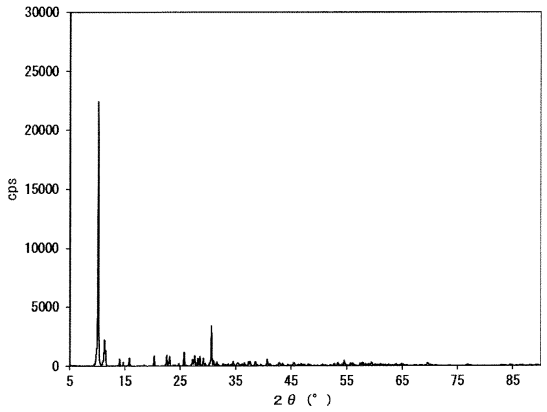
전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **니오브산 수용액**

(57) 요 약

니오브산 암모늄 졸보다도 분산성이 높고, 니오브산 착화염보다도 용해성이 양호한 니오브산 수용액을 제공한다. 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 0.1 내지 40질량% 함유하고, 동적 광산란법을 사용한 입자경 분포 측정에 있어서 1.0nm 이상의 입자가 검출되지 않는 것을 특징으로 하는 니오브산 수용액을 제안함과 함께, 그 제조 방법으로서, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 1 내지 100g/L 함유하는 불화 니오브 수용액을, 암모니아 농도 20 내지 30질량%의 암모니아 수용액에 첨가하여 반응시켜, 얻어진 반응액으로부터 불소를 제거하고, 얻어진 용액에, 아민 및 암모니아로부터 선택되는 적어도 1종을 첨가하여 반응시키는 제조 방법을 제안한다.

대 표 도 - 도1



명 세 서

청구범위

청구항 1

니오브를 Nb_2O_5 환산으로 0.1 내지 40질량% 함유하고, 또한, 아민 및 암모니아로부터 선택되는 적어도 1종에서 유래되는 성분을 함유하며, 동적 광산란법을 사용한 입자경 분포 측정에 있어서 1.0nm 이상의 입자가 검출되지 않는 것을 특징으로 하는 니오브산 수용액.

청구항 2

니오브를 Nb_2O_5 환산으로 10g당 1g 함유하는 농도로 조정한 니오브산 수용액(25℃) 20g에, 3질량% 농도의 수산화나트륨 수용액(25℃) 20g을, 1분 동안에 걸쳐 교반하면서 첨가한 후, 액온 5℃를 20시간 유지하도록 정치하면, $Na_8Nb_6O_{19}\cdot 13H_2O$의 침전이 생성되는 것을 특징으로 하는, 니오브산 수용액.

청구항 3

하기 3 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 니오브산 수용액의 제조 방법.

(1) 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 1 내지 100g/L 함유하는 불화 니오브 수용액을, 암모니아 농도 10 내지 30질량%의 암모니아 수용액에 첨가하여 반응시켜 니오브 함유 침전물을 얻는 공정

(2) 상기 공정에서 얻어진 니오브 함유 침전물로부터 불소를 제거하는 공정

(3) 불소 제거하여 얻어진 니오브 함유 침전물을 슬러리로 하여, 아민 및 암모니아로부터 선택되는 적어도 1종을 첨가하여 반응시키는 공정

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 (1)의 공정에 있어서, 상기 불화 니오브 수용액을 상기 암모니아 수용액에 첨가하여 1분 이내에 중화 반응시키는 것을 특징으로 하는, 니오브산 수용액의 제조 방법.

청구항 5

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 니오브 내지 니오브산을 함유하는 수용액(「니오브산 수용액」이라고도 칭함)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 니오브는, 그 자체는 은백색이지만, 표면에 부동태 산화 피막을 만들면, 아름다운 일곱 색으로 빛나는 특성을 갖고 있다. 또한, 비교적 경량이고, 또한, 많은 화학 물질에 대하여 내성도 갖고 있다. 또한, 융점이 높고(468℃), 증기압이 낮고, 탄성률이 높고, 열 안정성이 높고, 열팽창률이 낮고, 모든 원소 중에서 최고의 초전도 전이 온도를 갖고 있다. 또한, 저온에서도 용이하게 성형할 수 있는 데다, 생체 적합성이 높다는 특성도 갖고 있다.

[0003] 이와 같이 니오브는 다양한 특성을 갖고 있기 때문에, 니오브 내지 니오브산의 용도는 다방면에 걸쳐 있다. 예를 들어, 코인 투입구, 코팅용 내식성 증착 보트, 다이아몬드 제조의 도가니, 임플란트 재료, 초전도 케이블이나 자석의 재료 등에 이용되고 있다. 최근에는, 니오브산 리튬의 단결정이 비선형 광학 재료로서 이용되고, 니오브산칼륨이 비납계 압전 세라믹스의 후보로서 연구 개발되고, 니오브산이 고체 산성을 나타낸다는 점에서, 촉

매로서의 연구도 이루어지고 있다.

[0004] 이러한 니오브 내지 니오브산을 용액화할 수 있으면, 코팅에 의해 다양한 재료에 상기 특성을 부가할 수 있어, 니오브 내지 니오브산의 용도를 더욱 확장할 수 있다. 그러나, 니오브 내지 니오브산을, 물이나 산 등을 사용하여 용액화시키는 것은 용이한 일은 아니었다.

[0005] 종래부터, 니오브 용액을 제조하는 방법으로서는, 니오브 분말이나 산화 니오브를 출발 원료로서, 불화수소산에 의해 용해 처리하거나, 2황산칼륨 등을 첨가하여 용융 처리하거나 하는 것이 실시되고 있는 정도였다.

[0006] 니오브 내지 니오브산을 함유하는 용액에 관한 발명으로서, 예를 들어 특허문헌 1에 있어서, 출발 원료로서 염화니오브를 사용하고, 해당 염화니오브를 증류에 의해 정제하고, 이어서, 염화물을 포함하지 않는 형태의 결정을 얻은 후, 해당 결정을 용해하여 용액화함으로써, 불순물이 적은 고순도의 니오브 용액을 얻는 방법이 개시되어 있다. 구체적으로는, 염화니오브를 염소 가스의 존재 하에서 증류하여, 나트륨, 알루미늄, 탄탈 및 철을 실질적으로 함유하지 않는 염화니오브를 얻는 공정, 얻어진 염화니오브와 물을 혼합하여 니오브산을 함유하는 슬러리를 얻는 공정, 얻어진 슬러리로부터 고형분을 분리한 후, 당해 고형분을 물로 세정하는 공정, 세정 후의 고형분을 0 내지 50℃의 온도 조건 하에서 건조시키는 공정, 및 건조 후의 고형분과, 착화제를 함유하는 수용액을 혼합하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 고순도 니오브 용액의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 2는, 복잡한 옥살산 착화염을 합성하여, 상온(20℃)에서 5.2Nb%(Nb_2O_5로 7.4%) 물에 용해하는 수용성 Nb를 개시하고 있다. 즉, 신규한 니오브 화합물로서, 암모늄(비스아쿠오옥소비스옥살라토)니오베이트 $(NH_4)[Nb(O)(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ 및 그 수화물을 개시함과 함께, 그 제조 방법으로서, 수산화 니오브와 옥살산을 물속에 용해하는 공정, 암모니아를 첨가하는 공정, 반응 혼합물을 냉각하는 공정을 갖는 제조 방법을 개시하고 있다.

[0008] 또한, 특허문헌 3은, 미립화한 니오브산 화합물을 물에 분산시킨 니오브 졸을 개시하고 있다. 즉, 100℃에서 10시간 건조시켰을 때의 암모니아와 니오브산이, NH_3/Nb_2O_5(몰비) = 0.5 내지 1.5의 범위에서, 실질적으로 유기산을 포함하지 않는 니오브산 암모늄 졸을 개시함과 함께, 그 제조 방법으로서, 불산, 또는 불산과 황산의 혼산에 니오브 화합물을 용해시킨 수용액과, 암모니아 수용액을, pH를 8 이상으로 유지하면서 혼합, 반응시켜 니오브산 암모늄의 미립자를 함유하는 분산액을 얻고, 해당 분산액을 여과 세정하는 공정을 갖는 제조 방법을 개시하고 있다.

[0009] 또한, 특허문헌 4는, 니오브산 암모늄 졸을 아민 화합물의 존재 하에서 가열하여 암모니아를 제거하거나, 혹은 무기산을 혼합한 니오브산 암모늄 졸을 세정하여 암모니아를 제거한 후, 아민 화합물의 존재 하에서 가열하는 공정을 포함하는 니오브산 졸의 제조 방법을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2012-87085호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2009-509985호 공보(일본 특허 제5222143호)

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2011-190115호 공보(일본 특허 제5441264호)

(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2015-81220호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 물을 사용하여 니오브 내지 니오브산을 용해하여 수용액으로 할 수 있으면, 공업적으로 유용하다. 종래에는, 예를 들어 상기 특허문헌 3에 개시되어 있는 바와 같은 졸 상태의 것, 혹은 니오브 내지 니오브산의 수용액이라고 해도, 상기 특허문헌 2에 개시되어 있는 바와 같이 옥살산 등으로 니오브 내지 니오브산을 착체화시킨 것이었다. 그러나, 착화시키기 위해 사용하는 옥살산 등이 니오브의 순도를 낮추어 버리는 문제가 있었다.

[0012] 본 발명의 목적은, 물에의 분산성이 높고, 물에 대한 용해성이 양호한 니오브산 수용액 그리고 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 0.1 내지 40질량% 함유하고, 동적 광산란법을 사용한 입자경 분포 측정에 있어서 1.0nm 이상의 입자가 검출되지 않는 것을 특징으로 하는 니오브산 수용액을 제안한다.

[0014] 본 발명은 또한, 하기 3 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 니오브산 수용액의 제조 방법을 제안한다.

[0015] (1) 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 1 내지 100g/L 함유하는 불화 니오브 수용액을, 암모니아 농도 10 내지 30질량%의 암모니아 수용액에 첨가하여 반응시켜 니오브 함유 침전물을 얻는 공정

[0016] (2) 상기 공정에서 얻어진 니오브 함유 침전물로부터 불소를 제거하는 공정

[0017] (3) 불소 제거하여 얻어진 니오브 함유 침전물을 슬러리로 하여, 아민 및 암모니아로부터 선택되는 적어도 1종을 첨가하여 반응시키는 공정

발명의 효과

[0018] 본 발명이 제안하는 니오브산 수용액은, 동적 광산란법을 사용한 입자경 분포 측정에 있어서 1.0nm 이상의 입자가 검출되지 않는 수용액이기 때문에, 적어도, 물에의 분산성이 높고, 물에 대한 용해성이 양호하다.

[0019] 그리고, 본 발명이 제안하는 니오브산 수용액은, 이와 같이 니오브산이 물에 용해하여, 니오브 내지 니오브산이 입자로서 존재하지 않는 수용액이기 때문에, 광의 반사 내지 산란이 적어서 광학 특성이 높을 뿐만 아니라, 니오브 내지 니오브산으로서의 반응성을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 실시예 4에서 얻어진 니오브산 수용액을 사용하여, NaOH와의 반응성 시험을 행하여 얻어진 침전물의 XRD 패턴이다.

도 2는 비교예 3에서 얻어진 니오브산 수용액을 사용하여, NaOH와의 반응성 시험을 행하여 얻어진 침전물의 XRD 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 다음으로, 실시 형태 예에 기초하여 본 발명을 설명한다. 단, 본 발명이 다음에 설명하는 실시 형태에 한정되는 것은 아니다.

[0022] <본 니오브산 수용액>

[0023] 본 발명의 실시 형태의 일례에 관한 니오브산 수용액(「본 니오브산 수용액」)은, 니오브 내지 니오브산을 함유하고, 또한, 동적 광산란법을 사용한 입자경 분포 측정에 있어서 1.0nm 이상의 입자가 검출되지 않는 용액이다.

[0024] 본 니오브산 수용액은, 니오브 내지 니오브산을 함유하고 있는 것은 확인되었지만, 그것이 어떤 상태로 존재하고 있는지에 대해서는 조사 중이다. 단, 기술적으로 증명되어 있는 것은 아니지만, 본 니오브산 수용액에 있어서 니오브산은, 아민 내지 암모니아와 이온 결합한 상태의 이온으로서 물속에 존재하고 있는 것으로 추측할 수 있다.

[0025] 본 니오브산 수용액에는, 음이온으로서 수산화물 이온은 존재하는 한편, 불화물 이온 및 염화물 이온 등의 할로겐화물 이온은 거의 존재하지 않고, 아민 내지 암모니아는 양이온으로서 존재한다고 생각되기 때문에, 니오브는 NbO^-와 같은 음이온으로서 존재하고 있다고 생각된다.

[0026] 또한, 본 니오브산 수용액에서의 니오브 내지 니오브산은, 반드시 Nb_2O_5 상태로 존재하는 것은 아니다. 니오브 내지 니오브산의 함유량을, Nb_2O_5 환산으로 나타내고 있는 것은, Nb 농도를 나타낼 때의 관례에 기초한 것이다.

[0027] 본 니오브산 수용액은, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 0.1 내지 40질량% 함유하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 0.5질량% 이상, 그 중에서도 1질량% 이상의 비율로 함유하는 것이 더욱 바람직한 한편, 그 중에서도 30질량% 이

하, 그 중에서도 20질량% 이하의 비율로 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0028] 본 니오브산 수용액은, 아민 및 암모니아로부터 선택되는 적어도 1종에서 유래되는 성분을 함유하는 것이 바람직하다.

[0029] 기술적으로 증명되어 있는 것은 아니지만, 아민 또는 암모니아가 니오브산과 이온 결합함으로써, 물에 대한 용해성을 높일 수 있는 것으로 추정할 수 있다.

[0030] 본 니오브산 수용액은, 동적 광산란법을 사용하여 입자경 분포를 측정했을 때, 1.0nm 이상의 입자가 검출되지 않는 용액이고, 바람직하게는 0.6nm 이상의 입자가 검출되지 않는 용액이다. 바꿔 말하면, 완전히 용해되어 있는 상태의 용액이다. 따라서, 당해 용액 중의 니오브산염은 모두가 수용성이고, 명백하게 졸과는 다른 것이다.

[0031] 또한, 본 발명에서는, 니오브산을 함유하고 있고, 또한, 동적 광산란법으로 측정했을 때, 1.0nm 이상의 입자가 검출되지 않는 상태의 액을 「니오브산 수용액」이라고 칭한다.

[0032] 동적 광산란법이란, 현탁 용액 등의 용액에 레이저광 등의 광을 조사하여, 브라운 운동하는 입자군으로부터의 광산란 강도를 측정하고, 그 강도의 시간적 변동으로부터 입자경과 분포를 구하는 방법이다. 이때, 측정은, JIS Z 8828: 2019 「입자경 해석-동적 광산란법」에 준거하여 실시한다.

[0033] 본 발명에 있어서 「입자경 분포를 측정했을 때, 1.0nm 이상의 입자가 검출되는」이란, 동적 광산란법에 의해 입자경을 측정했을 때, 신뢰할 수 있는 값의 입자경을 측정할 수 있는 경우를 의미하고, 「1.0nm 이상의 입자가 검출되지 않는」이란, 동적 광산란법에 의해 입자경을 측정했을 때, 신뢰할 수 있는 측정값의 입자경이 1.0nm 미만이거나, 혹은 엉터리인 수치가 표시되는 등, 신뢰할 수 있는 값의 입자경을 측정할 수 없는 경우를 의미한다.

[0034] 예를 들어 니오브산을 함유하는 졸의 경우에는, 콜로이드 입자가 액체 중에 분산되어 있는 상태이고, 콜로이드 입자의 입경은 1.0nm 이상이기 때문에, 입자경 분포를 측정했을 때, 1.0nm 이상의 입자가 검출되게 된다. 이에 반해, 니오브산에서 유래되는 물질이 물에 이온이 되어 용해되어 있는 경우에는, 동적 광산란법을 사용하여 입자경을 측정했을 때, 1.0nm 이상의 입자는 검출되지 않게 된다.

[0035] 또한, 상기 동적 광산란법의 측정 조건에 관해서는, 니오브의 농도가 진할수록, 측정 가능한 입자를 포함할 가능성이 높아지기 때문에, Nb_2O_5 환산으로 10질량% 또는 15질량% 또는 20질량%의 농도로 니오브를 포함하는 상태로 조정하여 측정하는 것이 바람직하다.

[0036] (기타의 성분)

[0037] 본 니오브산 수용액은, 동적 광산란법을 사용하여 입자경 분포를 측정했을 때, 1.0nm 이상의 입자가 검출되지 않는다는 특징을 방해하지 않으면, 니오브 내지 니오브산 이외의 성분을 함유하고 있어도 된다.

[0038] (수산화나트륨 수용액과의 반응성)

[0039] 본 니오브산 수용액은, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 10g당 1g 함유하는 농도로 조정한 니오브산 수용액(25℃) 20g에, 3질량% 농도의 수산화나트륨 수용액(25℃) 20g을, 1분 동안에 걸쳐 교반하면서 첨가한 후, 액온 5℃를 20시간 유지하도록 정치하면, $Na_8Nb_6O_{19}\cdot 13H_2O$의 침전이 생성되는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0040] 따라서, 본 니오브산 수용액은, 알칼리 금속염과의 반응성이 높고, 상기와 같이 수산화나트륨 수용액과 반응시키면, $Na_8Nb_6O_{19}\cdot 13H_2O$의 침전이 생성되는 것이라고 할 수 있다.

[0041] 통상, 니오브산 수화물($Na_8Nb_6O_{19}\cdot 13H_2O$)을 얻기 위해서는, 수산화 Nb와 수산화나트륨 수용액을 혼합하여 80℃ 이상으로 가열하여 반응시킬 필요가 있는 등, 간단하게 작성하는 것은 어렵다. 그러나, 본 니오브산 수용액은, 알칼리 금속염과의 반응성이 높기 때문에, 수산화나트륨 수용액과 혼합하여 반응시켜 냉각시키는 것만으로, 니오브산 수화물($Na_8Nb_6O_{19}\cdot 13H_2O$)을 얻을 수 있다.

[0042] 또한, 생성된 침전이, $Na_8Nb_6O_{19}\cdot 13H_2O$의 침전인 것의 확인은, 예를 들어 다음과 같은 X선 회절 측정(XRD)에 의한 동정에 의해 행할 수 있다. 단, 이 방법에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 즉, 생성된 상기 침전을, 하기 조건에서 X선 회절 측정에 의해 측정하고, ICDD 카드 No, 00-014-0370의 XRD 패턴과 대조하여, $Na_8Nb_6O_{19}\cdot 13H_2O$인지 여부를 동정할 수 있다.

[0044] 이때의 X선 회절 측정 조건은, 다음과 같으면 된다.

[0045] · 장치: MiniFlexII(가부시키가이샤 리가쿠제)

[0046] · 측정 범위(2Θ): 5 내지 90°

[0047] · 샘플링 폭: 0.02°

[0048] · 스캔 스피드: 2.0°/min

[0049] · X선: CuKα선

[0050] · 전압: 30kV

[0051] · 전류: 15mA

[0052] · 발산 슬릿: 1.25°

[0053] · 산란 슬릿: 1.25°

[0054] · 수광 슬릿: 0.3mm

[0055] <본 제조 방법>

[0056] 다음으로, 본 니오브산 수용액의 적합한 제조 방법(「본 제조 방법」이라고 칭함)에 대하여 설명한다.

[0057] 본 제조 방법의 일례로서, 불화 니오브 수용액을, 소정 농도의 암모니아 수용액 중에 첨가하여 니오브 함유 침전물을 얻고(「역중화 공정」이라고 칭함), 당해 니오브 함유 침전물로부터 불소를 제거하고(「F 세정 공정」이라고 칭함), 불소 제거하여 얻어진 니오브 함유 침전물을 슬러리로 하여, 아민 및 암모니아로부터 선택되는 적어도 1종을 첨가하여 반응시켜 본 니오브산 수용액을 얻는다(「수용화 공정」이라고 칭함)고 하는 제조 방법을 들 수 있다. 단, 본 니오브산 수용액의 제조 방법은, 이러한 제조 방법에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 본 제조 방법은, 상기 공정을 구비하고 있으면, 다른 공정 혹은 다른 처리를 추가하는 것은 적절히 가능하다.

[0059] (역중화 공정)

[0060] 역중화 공정에서는, 불화 니오브 수용액을, 소정 농도의 암모니아 수용액 중에 첨가하여 니오브 함유 침전물을 얻는 것이 바람직하다. 즉, 역중화하는 것이 바람직하다.

[0061] 암모니아 수용액을 불화 니오브 수용액에 첨가하여 중화하는 정중화가 아니라, 불화 니오브 수용액을 암모니아 수용액에 첨가하여 중화하는 역중화를 행하는 것이 바람직하다.

[0062] 역중화함으로써, 니오브산의 구조가 물에 녹기 쉬운 구조가 된다고 추측하고 있다.

[0063] 불화 니오브 수용액은, 니오브 내지 니오브 산화물을 불산(HF)과 반응시켜 불화 니오브(H_2NbF_7)로 하고, 이를 물에 용해하여 제작할 수 있다.

[0064] 그리고 이 불화 니오브 수용액은, 물(예를 들어 순수)을 가하여, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 1 내지 100g/L 함유하도록 조제하는 것이 바람직하다. 이때, 니오브 농도가 1g/L 이상이면, 물에 녹기 쉬운 니오브산 화합물 수화물이 되므로, 불화 니오브 수용액의 니오브 농도는, Nb_2O_5 환산으로 1g/L 이상인 것이 보다 바람직하고, 생산성을 고려했을 경우, 그 중에서도 10g/L 이상, 그 중에서도 20g/L 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 니오브 농도가 100g/L 이하이면, 물에 녹기 쉬운 니오브산 화합물 수화물이 되므로, 보다 확실하게 물에 녹기 쉬운 니오브산 화합물 수화물을 합성하기 위해서는, 90g/L 이하인 것이 보다 바람직하고, 그 중에서도 80g/L 이하, 그 중에서도 70g/L 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0065] 불화 니오브 수용액의 pH는, 니오브 내지 니오브 산화물을 완전 용해시키는 관점에서, 2 이하인 것이 바람직하고, 그 중에서도 1 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0066] 한편, 상기 암모니아 수용액은, 암모니아 농도가 10 내지 30질량%인 것이 바람직하다.

[0067] 역중화에 사용하는 암모니아 수용액의 암모니아 농도를 10질량% 이상으로 함으로써, Nb가 녹지 않고 남은 것을 없애고, 니오브 내지 니오브산을 물에 완전히 녹게 할 수 있다. 한편, 암모니아 수용액의 암모니아 농도가 30질량% 이하이면, 암모니아의 포화 수용액 부근이기 때문에 바람직하다.

[0068] 이러한 관점에서, 암모니아 수용액의 암모니아 농도는 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 그 중에서도 15질량% 이상, 그 중에서도 20질량% 이상, 그 중에서도 25질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 그 중에서도 29질량% 이하, 그 중에서도 28질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0069] 역중화 공정에서는, 암모니아 수용액에 대한 불화 니오브 수용액의 첨가량(NH_3/Nb_2O_5 몰비)을 95 내지 500으로 하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 100 이상 혹은 450 이하, 그 중에서도 110 이상 혹은 400 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0070] 또한, 암모니아 수용액에 대한 불화 니오브 수용액의 첨가량(NH_3/HF 몰비)에 관해서는, 아민이나 옅은 암모니아수에 녹는 니오브산 화합물이 생성되는 관점에서, 3.0 이상으로 하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 4.0 이상, 그 중에서도 5.0 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 한편, 비용 저감의 관점에서는, 100 이하로 하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 50 이하, 그 중에서도 40 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0071] 또한, 불화 니오브 수용액 및 암모니아 수용액 모두 상온이어도 된다.

[0072] 역중화 공정에서는, 상기 불화 니오브 수용액을 상기 암모니아 수용액에 첨가할 때, 1분 이내에 중화 반응시키는 것이 바람직하다. 즉, 시간을 들여서 서서히 상기 불화 니오브 수용액을 첨가하는 것이 아니라, 예를 들어 단숨에 투입하는 등, 1분 이내의 시간에 투입하여 중화 반응시키는 것이 바람직하다.

[0073] 이때, 상기 불화 니오브 수용액의 첨가 시간은, 1분 이내로 하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 30초 이내, 그 중에서도 10초 이내로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0074] (F 세정 공정)

[0075] 상기 중화 반응으로 얻어진 액, 즉 니오브 함유 침전물에는, 불순물로서, 불화 암모늄 등의 불소 화합물이 존재하기 때문에, 이들을 제거하는 것이 바람직하다.

[0076] 불소 화합물의 제거 방법은 임의이다. 예를 들어, 암모니아수나 순수를 사용한 역침투 여과, 한외 여과, 정밀 여과 등의 막을 사용한 여과에 의한 방법 외에, 원심 분리, 그 외의 공지된 방법을 채용할 수 있다.

[0077] F 세정 공정은, 상온에서 행하면 되고, 각각의 온도 조정은 특별히 필요 없다.

[0078] (수용화 공정)

[0079] 다음으로, 상기 공정에서 불소 제거하여 얻어진 니오브 함유 침전물을 슬러리로 하여, 이 슬러리에 아민 및 암모니아수로부터 선택되는 적어도 1종을 첨가하여 반응시킴으로써, 본 니오브산 수용액을 얻을 수 있다.

[0080] 니오브 함유 침전물을 슬러리로 하기 위해서는, 순수 등의 분산매에 첨가하여 분산시키면 된다.

[0081] 수용화 공정은, 상온에서 행하면 되고, 각각의 온도 조정은 특별히 필요 없다.

[0082] 첨가하는 아민은, 알킬아민, 콜린($[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]+$), 수산화 콜린($[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]+OH-$) 등을 바람직하게 예시할 수 있다.

[0083] 상기 알킬아민으로서는, 알킬기를 1 내지 4개 갖는 것이 사용 가능하다. 알킬기를 2 내지 4개 갖는 경우, 2 내지 4개의 알킬기는 전부 동일한 것이어도 되고, 또한, 상이한 것을 포함하고 있어도 된다. 알킬아민의 알킬기로서는, 용해성의 관점에서, 알킬기의 탄소수 1 내지 6의 것이 바람직하고, 그 중에서도 4 이하, 그 중에서도 3 이하, 또한 그 중에서도 2 이하의 것이 바람직하다.

[0084] 상기 알킬아민의 구체예로서는, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 수산화 테트라메틸암모늄, 에틸아민, 메틸에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에틸아민, 수산화 테트라에틸암모늄, n-프로필아민, 디n-프로필아민, 트리n-프로필아민, iso-프로필아민, 디iso-프로필아민, 트리iso-프로필아민, n-부틸아민, 디n-부틸아민, 트리n-부틸아민, iso-부틸아민, 디iso-부틸아민, 트리iso-부틸아민 및 tert-부틸아민, n-펜타아민, n-헥사아민 등을 들 수 있다.

[0085] 그 중에서도, 용해성의 점에서는, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 수산화 테트라메틸암모늄, 에틸아민, 메틸에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에틸아민 및 수산화 테트라에틸암모늄이 바람직하고, 그 중에서도 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 수산화 테트라메틸암모늄이 더욱 바람직하다. 특히, 메틸아민이 가장 바람직하다.

[0086] 암모니아수를 사용하는 경우에는, 용해성의 관점에서, 니오브 함유 침전물 슬러리 중의 NH_3 농도가 7질량% 이하가 되도록 첨가하는 것이 바람직하고, 6질량% 이하가 되도록 첨가하는 것이 더욱 바람직하고, 5질량% 이하가 되도록 첨가하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 마찬가지의 관점에서, 니오브 함유 침전물 슬러리 중의 NH_3 농도가 0.2질량% 이상이 되도록 첨가하는 것이 바람직하고, 0.5질량% 이상이 되도록 첨가하는 것이 더욱 바람직하고, 1질량% 이상이 되도록 첨가하는 것이 특히 바람직하다.

[0087] 아민을 사용하는 경우에는, 용해성의 관점에서, 니오브 함유 침전물 슬러리 중의 아민 농도가 15질량% 이하가 되도록 첨가하는 것이 바람직하고, 12질량% 이하가 되도록 첨가하는 것이 더욱 바람직하고, 10질량% 이하가 되도록 첨가하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 마찬가지의 관점에서, 니오브 함유 침전물 슬러리 중의 아민 농도가 0.5질량% 이상이 되도록 첨가하는 것이 바람직하고, 1.0질량% 이상이 되도록 첨가하는 것이 더욱 바람직하고, 1.5질량% 이상이 되도록 첨가하는 것이 특히 바람직하다.

[0088] 아민을 첨가한 후, 필요에 따라 교반하여 반응을 촉진하는 것이 바람직하다.

[0089] <용도>

[0090] 본 니오브산 수용액은, 예를 들어 각종 코팅액으로서 이용할 수 있다.

[0091] <어구의 설명>

[0092] 본 명세서에서 「X 내지 Y」(X, Y는 임의의 숫자)로 표현하는 경우, 특별한 언급하지 않는 한 「X 이상 Y 이하」의 뜻과 함께, 「바람직하게는 X보다 크다」 혹은 「바람직하게는 Y보다 작다」의 뜻도 포함한다.

[0093] 또한, 「X 이상」(X는 임의의 숫자) 혹은 「Y 이하」(Y는 임의의 숫자)로 표현한 경우, 「X보다 큰 것이 바람직하다」 혹은 「Y 미만인 것이 바람직하다」는 취지의 의도도 포함한다.

[0094] 실시예

[0095] 본 발명에 대하여, 이하의 실시예에 의해 더 설명한다. 단, 이하의 실시예는 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0096] (실시예 1)

[0097] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 830mL 첨가함으로써, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 100g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 8.84질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0098] 이 불화 니오브 수용액 200mL를, 암모니아수(NH_3 농도 25질량%) 1L에, 1분 미만의 시간에 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 177.9, NH_3/HF 몰비 = 12.2), 반응액(pH11)을 얻었다. 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리, 바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0099] 다음으로, 상기 반응액을, 원심 분리기를 사용하여 디캔테이션하고, 프리 불소량이 100mg/L 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다. 이때, 세정액에는 암모니아수를 사용하였다.

[0100] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 순수를 첨가하고, 그 후 디메틸아민 농도 7.2질량%가 되도록, 50% 디메틸아민 수용액을 첨가하여, Nb_2O_5 고형분 농도로 24.0질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0101] 이 슬러리를 48시간 교반하여, 니오브산 수용액(샘플)을 얻었다.

[0102] 니오브산 수용액(샘플)은 pH11이었다. 또한, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브산 수용액(샘플)의 입자경을 측정한 바, 입자경은 측정되지 않았다. 즉, 입자경 1.0nm 이상의 입자는 검출되지 않았다.

[0103] (실시예 2)

[0104] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 1830mL 첨가함으로써, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 50g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 4.69질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0105] 이 불화 니오브 수용액 400mL를, 암모니아수(NH_3 농도 25질량%) 1L에, 1분 미만의 시간에 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 177.9, NH_3/HF 몰비 = 12.2), 반응액(pH12)을 얻었다. 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리,

바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0106] 다음으로, 상기 반응액을, 원심 분리기를 사용하여 디캔테이션하고, 프리 불소량이 100mg/L 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다. 이때, 세정액에는 암모니아수를 사용하였다.

[0107] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 순수를 첨가하고, 그 후 디메틸아민 농도 2.0질량%가 되도록, 50% 디메틸아민 수용액을 첨가하여, Nb_2O_5 고형분 농도로 10.0질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0108] 이 슬러리를 48시간 교반하여, 니오브산 수용액(샘플)을 얻었다.

[0109] 니오브산 수용액(샘플)은 pH11이었다. 또한, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브산 수용액(샘플)의 입자경을 측정한 바, 입자경은 측정되지 않았다. 즉, 입자경 1.0nm 이상의 입자는 검출되지 않았다.

[0110] (실시예 3)

[0111] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 830mL 첨가함으로써, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 100g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 8.84질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0112] 이 불화 니오브 수용액 200mL를, 암모니아수(NH_3 농도 25질량%) 2L에, 1분 미만의 시간에 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 355.7, NH_3/HF 몰비 = 24.3), 반응액(pH11)을 얻었다. 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리, 바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0113] 다음으로, 상기 반응액을, 원심 분리기를 사용하여 디캔테이션하고, 프리 불소량이 100mg/L 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다. 이때, 세정액에는 암모니아수를 사용하였다.

[0114] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 순수를 첨가하고, 그 후 디메틸아민 농도 2.0질량%가 되도록, 50% 디메틸아민 수용액을 첨가하여, Nb_2O_5 고형분 농도로 10.0질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0115] 이 슬러리를 48시간 교반하여, 니오브산 수용액(샘플)을 얻었다.

[0116] 니오브산 수용액(샘플)은 pH11이었다. 또한, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브산 수용액(샘플)의 입자경을 측정한 바, 입자경은 측정되지 않았다. 즉, 입자경 1.0nm 이상의 입자는 검출되지 않았다.

[0117] (실시예 4)

[0118] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 9800mL 첨가함으로써, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 10.3g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 1질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0119] 이 불화 니오브 수용액 2L를, 암모니아수(NH_3 농도 25질량%) 2L에, 1분 미만의 시간에 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 345.4, NH_3/HF 몰비 = 23.6), 반응액(pH12)을 얻었다. 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리, 바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0120] 다음으로, 상기 반응액을, 원심 분리기를 사용하여 디캔테이션하고, 프리 불소량이 100mg/L 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다. 이때, 세정액에는 암모니아수를 사용하였다.

[0121] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 순수를 첨가하고, 그 후 메틸아민 농도 1.0질량%가 되도록, 40% 메틸아민 수용액을 첨가하여, Nb_2O_5 고형분 농도로 10.0질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0122] 이 슬러리를 48시간 교반하여, 니오브산 수용액(샘플)을 얻었다.

[0123] 니오브산 수용액(샘플)은 pH11이었다. 또한, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브산 수용액

(샘플)의 입자경을 측정한 바, 입자경은 측정되지 않았다. 즉, 입자경 1.0nm 이상의 입자는 검출되지 않았다.

[0124] (실시예 5)

[0125] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 830mL 첨가함으로써, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 100g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 8.84질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0126] 이 불화 니오브 수용액 200mL를, 암모니아수(NH_3 농도 25질량%) 2L에, 1분 미만의 시간에 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 355.7, NH_3/HF 몰비 = 24.3), 반응액(pH11)을 얻었다. 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리, 바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0127] 다음으로, 상기 반응액을, 원심 분리기를 사용하여 디캔테이션하고, 프리 불소량이 100mg/L 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다. 이때, 세정액에는 암모니아수를 사용하였다.

[0128] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 순수를 첨가하고, 그 후 트리에틸아민 농도 3.0질량%가 되도록, >99% 트리에틸아민 수용액을 첨가하여, Nb_2O_5 고형분 농도로 10.0질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0129] 이 슬러리를 20일 동안 교반하여, 니오브산 수용액(샘플)을 얻었다.

[0130] 니오브산 수용액(샘플)은 pH11이었다. 또한, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브산 수용액(샘플)의 입자경을 측정한 바, 입자경은 측정되지 않았다. 즉, 입자경 1.0nm 이상의 입자는 검출되지 않았다.

[0131] (실시예 6)

[0132] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 830mL 첨가함으로써, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 100g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 8.84질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0133] 이 불화 니오브 수용액 200mL를, 암모니아수(NH_3 농도 25질량%) 2L에, 1분 미만의 시간에 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 355.7, NH_3/HF 몰비 = 24.3), 반응액(pH11)을 얻었다. 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리, 바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0134] 다음으로, 상기 반응액을, 원심 분리기를 사용하여 디캔테이션하고, 프리 불소량이 100mg/L 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다. 이때, 세정액에는 암모니아수를 사용하였다.

[0135] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 25% 암모니아수와 순수를 첨가하고, Nb_2O_5 고형분 농도로 1.5질량%, 암모니아 농도 2.5질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0136] 이 슬러리를, 48시간 교반하여, 니오브산 수용액(샘플)을 얻었다.

[0137] 니오브산 수용액(샘플)은 pH11이었다. 또한, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브산 수용액(샘플)의 입자경을 측정한 바, 입자경은 측정되지 않았다. 즉, 입자경 1.0nm 이상의 입자는 검출되지 않았다.

[0138] (실시예 7)

[0139] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 830mL 첨가함으로써, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 100g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 8.84질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0140] 이 불화 니오브 수용액 200mL를, 암모니아수(NH_3 농도 25질량%) 2L에, 1분 미만의 시간에 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 355.7, NH_3/HF 몰비 = 24.3), 반응액(pH11)을 얻었다. 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리, 바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0141] 다음으로, 상기 반응액을, 원심 분리기를 사용하여 디캔테이션하고, 프리 불소량이 100mg/L 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다. 이때, 세정액에는 암모니아수를 사용하였다.

[0142] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 순수를 첨가하고, 그 후, TMAH(수산화 테트라메틸암모늄) 농도 10.0질량%가 되도록, 25% TMAH 수용액을 첨가하여, Nb_2O_5 고형분 농도로 10.0질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0143] 이 슬러리를 5일 동안 교반하여, 니오브산 수용액(샘플)을 얻었다.

[0144] 니오브산 수용액(샘플)은 pH11이었다. 또한, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브산 수용액(샘플)의 입자경을 측정한 바, 입자경은 측정되지 않았다. 즉, 입자경 1.0nm 이상의 입자는 검출되지 않았다.

[0145] (실시예 8)

[0146] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 830mL 첨가함으로써, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 100g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 8.84질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0147] 이 불화 니오브 수용액 200mL를, 암모니아수(NH_3 농도 25질량%) 2L에, 1분 미만의 시간에 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 355.7, NH_3/HF 몰비 = 24.3), 반응액(pH11)을 얻었다. 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리, 바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0148] 다음으로, 상기 반응액을, 원심 분리기를 사용하여 디캔테이션하고, 프리 불소량이 100mg/L 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다. 이때, 세정액에는 암모니아수를 사용하였다.

[0149] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 순수를 첨가하고, 그 후 콜린 농도 10.0질량%가 되도록, 50% 콜린 수용액을 첨가하여, Nb_2O_5 고형분 농도로 10.0질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0150] 이 슬러리를 5일 동안 교반하여, 니오브산 수용액(샘플)을 얻었다.

[0151] 니오브산 수용액(샘플)은 pH11이었다. 또한, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브산 수용액(샘플)의 입자경을 측정한 바, 입자경은 측정되지 않았다. 즉, 입자경 1.0nm 이상의 입자는 검출되지 않았다.

[0152] (실시예 9)

[0153] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 830mL 첨가함으로써, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 100g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 8.84질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0154] 이 불화 니오브 수용액 200mL를, 암모니아수(NH_3 농도 25질량%) 2L에, 1분 미만의 시간에 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 355.7, NH_3/HF 몰비 = 24.3), 반응액(pH11)을 얻었다. 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리, 바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0155] 다음으로, 상기 반응액을, 원심 분리기를 사용하여 디캔테이션하고, 프리 불소량이 100mg/L 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다. 이때, 세정액에는 암모니아수를 사용하였다.

[0156] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 순수를 첨가하고, 그 후 트리메틸아민 농도 10.0질량%가 되도록, 27% 트리메틸아민 수용액을 첨가하여, Nb_2O_5 고형분 농도로 10.0질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0157] 이 슬러리를 5일 동안 교반하여, 니오브산 수용액(샘플)을 얻었다.

[0158] 니오브산 수용액(샘플)은 pH11이었다. 또한, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브산 수용액(샘플)의 입자경을 측정한 바, 입자경은 측정되지 않았다. 즉, 입자경 1.0nm 이상의 입자는 검출되지 않았다.

[0159] (비교예 1)

[0160] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 830mL 첨가함으로써, 니오브를

Nb_2O_5 환산으로 100g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 8.84질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0161] 이 불화 니오브 수용액 200mL에, 암모니아수(NH_3 농도 25질량%) 200mL를, 60분 동안에 걸쳐 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 355.7, NH_3/HF 몰비 = 24.3), 반응액(pH11)을 얻었다(정중화). 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리, 바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0162] 다음으로, 상기 반응액을, 5C 여과지를 사용하여 누체 여과에 의해, 프리 불소량이 100ppm 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다. 이때, 세정액에는 암모니아수를 사용하였다.

[0163] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 순수를 첨가하고, 그 후 디메틸아민 농도 2.0질량%가 되도록, 50% 디메틸아민 수용액을 첨가하여, Nb_2O_5 고형분 농도로 10.0질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0164] 이 슬러리를 48시간 교반했지만, 얻어진 액에 투명성은 없고, 백탁된 슬러리였다.

[0165] 이 슬러리는, pH11이었다. 또한, 이 용액을 100배로 순수로 희석하고, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브 함유액(샘플)의 입자경을 측정한 바, 체적 평균 입경은 282nm였다.

[0166] (비교예 2)

[0167] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 830mL 첨가함으로써, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 100g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 8.84질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0168] 이 불화 니오브 수용액 80mL를, 암모니아수(NH_3 농도 5질량%) 390mL에, 1분 미만의 시간에 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 34.7, NH_3/HF 몰비 = 2.4), 반응액(pH9)을 얻었다. 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리, 바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0169] 다음으로, 상기 반응액을, 원심 분리기를 사용하여 디캔테이션하고, 프리 불소량이 100mg/L 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다. 이때, 세정액에는 암모니아수를 사용하였다.

[0170] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 순수를 첨가하고, Nb_2O_5 고형분 농도로 10.0질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0171] 이 슬러리에, 디메틸아민 농도 2.0질량%가 되도록, 50% 디메틸아민 수용액을 첨가하여, 48시간 교반하였다. 얻어진 액에 투명성은 없고, 백탁된 슬러리였다.

[0172] 이 슬러리는, pH11이었다. 또한, 이 용액을 100배로 순수로 희석하고, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브 함유액(샘플)의 입자경을 측정한 바, 체적 평균 입경 290nm였다.

[0173] (비교예 3)

[0174] 오산화 니오브 100g을 55% 불화수소산 수용액 200g에 용해시켜, 이온 교환수를 19600mL 첨가함으로써, 니오브를 Nb_2O_5 환산으로 5.1g/L 함유하는(Nb_2O_5 = 0.5질량%) 불화 니오브 수용액을 얻었다.

[0175] 이 불화 니오브 수용액 9L를 암모니아수(NH_3 농도 1질량%) 5L에 60분 동안에 걸쳐 첨가하여(NH_3/Nb_2O_5 몰비 = 15.5, NH_3/HF 몰비 = 1.1), 반응액(pH8)을 얻었다 (역중화). 이 반응액은 니오브산 화합물 수화물의 슬러리, 바꿔 말하면 니오브 함유 침전물의 슬러리였다.

[0176] 다음으로, 이 슬러리를 여과 장치(마이크로자 UF: 형식 ACP-0013D; 아사히 카세이(주)제)를 사용하여 슬러리의 프리 불소량이 100mg/L 이하가 될 때까지 세정하여 불소 제거한 니오브 함유 침전을 얻었다.

[0177] 다음으로, 상기 불소 제거한 니오브 함유 침전을 순수로 희석하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리의 일부를 110℃에서 24시간 건조 후, 1000℃에서 4시간 소성함으로써 Nb_2O_5를 생성하고, 그 중량으로부터 슬러리에 포함되는 Nb_2O_5 농도를 산출하였다. 슬러리에 순수를 첨가하고, 그 후 디메틸아민 농도 2.0질량%가 되도록, 50% 디메틸

아민 수용액을 첨가하여, Nb_2O_5 고형분 농도로 10.0질량%의 슬러리로 조제하였다.

[0178] 이 슬러리를 48시간 교반하였다. 얻어진 액에 투명성은 없고, 백탁된 슬러리였다.

[0179] 이 슬러리는, pH11이었다. 또한, 이 용액을 100배로 순수로 희석하고, 동적 산란법(ELSZ-2000S_오츠카 덴시제)에 의해 니오브 함유액(샘플)의 입자경을 측정한 바, 체적 평균 입경이 293nm였다.

[0180] <동적 광산란법 측정>

[0181] 동적 광산란 입도 분포 측정 장치 ELSZ-2000S(오츠카 덴시제)를 사용하여, 실시예·비교예에서 얻은 니오브산 수용액(샘플)의 입자경을 측정하였다.

[0182] 또한, 사용한 동적 광산란 입도 분포 측정 장치의 검출 한계는 0.6nm였기 때문에, 측정 불능이었을 경우, 표에는 「<0.6nm」로 나타내었다.

[0183] 또한, 1.0nm 이상의 입자가 검출된 경우, 콜로이드 입자 「있음」이라 판단하고, 1.0nm 이상의 입자가 검출되지 않은 경우, 콜로이드 입자 「없음」이라 판단하였다.

[0184] [표 1]

			실시예									비교예		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
중화 전	불화 니오브산 수용액 Nb2O5 농도	g/L	100	50	100	10.3	100	100	100	100	100	100	100	5.1
	암모니아 농도	질량%	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	5	1
	중화 방법	-	역중화	역중화	역중화	역중화	역중화	역중화	역중화	역중화	역중화	정중화	역중화	역중화
	중화 시간	min	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	60	<1	60
	중화 후의 pH	-	11	11	11	12	11	11	11	11	11	11	9	8
니오브산 수용액	Nb2O5농도	질량%	24.0	10.0	10.0	10.0	10.0	1.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	용해제의 종류 및 수용액 중의 농도 암모니아	질량%						2.5						
	메틸아민	질량%				1.0								5.0
	디메틸아민	질량%	7.2	2.0	2.0							2.0	2.0	
	트리에틸아민	질량%					3.0							
	TMAH	질량%							10.0					
	콜린	질량%								10.0				
	트리메틸아민	질량%									10.0			
	동적 산란광에 의한 평균 입경	nm	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	282	290	293
	콜로이드 입자의 유무		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음	있음	있음

※ 동적 산란광의 장치의 검출 한계는 0.6nm이고, 0.6nm 이상의 입자를 함유하지 않기 때문에 측정 불능이 되었다.

[0185]

[0186] (고찰)

[0187] 실시예 1 내지 9에서 얻은 니오브산 수용액(샘플)은, 동적 광산란법을 사용하여 입자경을 측정했을 때 적어도 1.0nm 이상의 입자가 검출되지 않는 것이었다. 즉 완전 용해되어 있는 것이고, 적어도 콜로이드 입자 내지 콜로이드 입자보다도 큰 입자를 포함하지 않는 것임을 알 수 있었다. 따라서, 실시예 1 내지 9에서 얻은 니오브산 수용액(샘플)은, 니오브산 암모늄 졸보다도 분산성이 높고, 니오브산 착화염보다도 용해성이 양호하다.

[0188] <NaOH와의 반응성 시험>

[0189] 실시예 1-9에서 얻어진 각 니오브산 수용액(샘플)의 니오브 농도가 Nb_2O_5 환산으로 10질량%보다 고농도인 경우에는, 순수를 첨가하여 니오브 농도를 Nb_2O_5 환산 10질량%로 희석하고, 희석 후의 니오브산 수용액을 반응성 시험의 시험 샘플로 하였다. 한편, 니오브산 수용액(샘플)의 니오브 농도가 Nb_2O_5 환산으로 10질량% 이하인 경우에는, 순수에 의한 희석은 행하지 않고, 그대로 반응성 시험의 시험 샘플로 하였다.

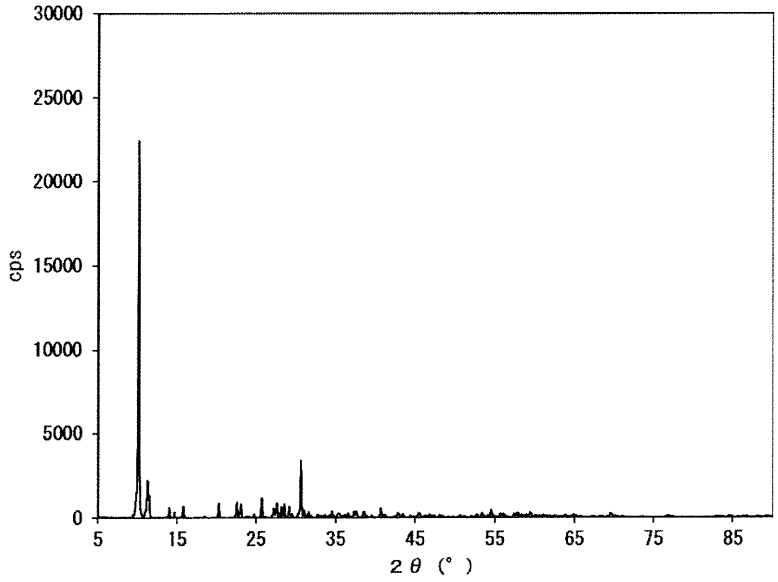
[0190] 반응성 시험의 시험 샘플로서의 니오브산 수용액 20g(Nb_2O_5 환산 2g)에, 3질량% NaOH 수용액(25℃) 20g을 1분 동안에 걸쳐 천천히 첨가하면서 마그네틱 스터러로 교반한 바, 약간 백탁된 액(25℃)이 얻어졌다. 이 백탁된 액(25℃)을 냉각기 내에서, 액온 5℃를 20시간 유지하도록 정치한 바 침전이 생성되었다. 이 생성된 침전을 5C 여과지로 누체 여과하고, 순수로 세정한 후, 진공 건조로 내에서 60℃(설정 온도)로 가열하여 15시간 진공 건조시켰다. 건조시킨 침전을 마노 유발로 분쇄하고, 얻어진 분체에 대하여 X선 회절 측정을 실시하였다.

[0191] 실시예 1-9 중 어느 것에서 얻어진 니오브산 수용액(샘플)에 대해서도, X선 회절 측정 결과(XRD 패턴)로부터, 이 침전은, ICDD 카드 No, 00-014-0370의 $Na_8Nb_6O_{19}\cdot 13H_2O$로 이루어지는 것이라고 동정되었다. 또한, 도 1에, 실시예 4의 XRD 패턴을 대표도로서 도시하였다.

[0192] 한편, 비교예 1 내지 3의 니오브 함유액(샘플)에 대해서도 마찬가지의 시험을 실시했지만, 침전은 비정질이고, ICDD 카드 No, 00-014-0370의 $Na_8Nb_6O_{19}\cdot 13H_2O$로는 동정되지 않았다. 또한, 도 2에, 비교예 3의 XRD 패턴을 대표도로서 도시하였다.

도면

도면1



도면2

