



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114901597 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 25

(21) 申请号 202080091417.7

(22) 申请日 2020.05.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114901597 A

(43) 申请公布日 2022.08.12

(30) 优先权数据
2020-023788 2020.02.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/020819 2020.05.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/161550 JA 2021.08.19

(73) 专利权人 三井金属矿业株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 原周平 荒川泰辉 熊谷彰记

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
专利代理师 陈建全

(51) Int.Cl.
C01G 33/00 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2011190115 A, 2011.09.29

审查员 李召

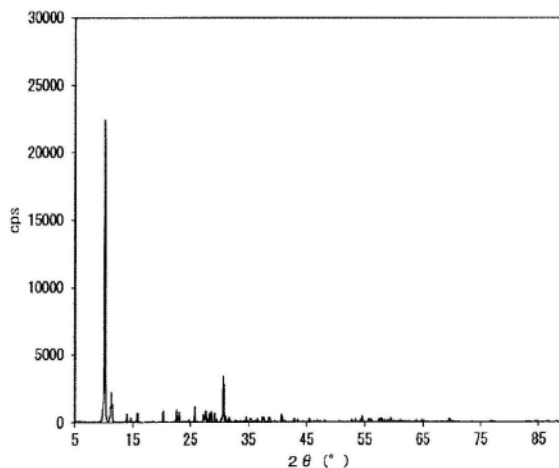
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

铌酸水溶液

(57) 摘要

本发明提供一种分散性比铌酸铵溶胶高、溶解性比铌酸络合盐良好的铌酸水溶液。本发明提出了一种铌酸水溶液,其特征在于,以 Nb_2O_5 换算计含有0.1~40质量%的铌,在使用了动态光散射法的粒径分布测定中,未检测出1.0nm以上的粒子;并且作为其制造方法,提出了下述的制造方法:将以 Nb_2O_5 换算计含有1~100g/L铌的氟化铌水溶液添加于氨浓度为20~30质量%的氨水溶液中,使其反应,从所得到的反应液中除去氟,在所得到的溶液中添加选自胺和氨中的至少一种,使其反应。



1. 一种铌酸水溶液,其特征在於,其以 Nb_2O_5 换算计含有0.1~40质量%的铌,游离氟量为100mg/L以下,

在使用了动态光散射法的粒径分布测定中,未检测出1.0nm以上的粒子,

将作为试验样品的铌酸水溶液调整为具有每10g中以 Nb_2O_5 换算计含有1g铌的浓度的铌酸水溶液,且在25°C的所述铌酸水溶液20g中,在进行了用1分钟一边搅拌一边添加了3质量%浓度的25°C的氢氧化钠水溶液20g、然后以使液温5°C保持20小时的方式静置的试验时,生成 $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀。

2. 根据权利要求1所述的铌酸水溶液,其pH为11。

3. 根据权利要求1或2所述的铌酸水溶液,其含有来自于选自胺和氨中的至少一种的成分。

4. 权利要求1或2所述的铌酸水溶液的制造方法,其特征在於,所述制造方法具有下述三个工序:

(1) 将以 Nb_2O_5 换算计含有1~100g/L铌的氟化铌水溶液添加于氨浓度为10~30质量%的氨水溶液中,使其反应,得到含铌沉淀物的工序;

(2) 从所述工序中得到的含铌沉淀物中除去氟的工序;

(3) 将除去氟而得到的含铌沉淀物制成浆料,添加选自胺和氨中的至少一种,使其反应的工序。

5. 根据权利要求4所述的铌酸水溶液的制造方法,其特征在於,在所述(1)的工序中,将所述氟化铌水溶液添加于所述氨水溶液中,使其在1分钟以内进行中和反应。

铌酸水溶液

技术领域

[0001] 本发明涉及含有铌或铌酸的水溶液(也称作“铌酸水溶液”)。

背景技术

[0002] 铌本身为银白色,但如果在表面制作钝态氧化覆膜,则具有闪烁美丽的七色的特性。另外,重量较轻,且对多种化学物质也具有耐受性。另外,熔点高(468°C)、蒸气压低、弹性模量高、热稳定性高、热膨胀率低,在所有元素之中具有最高的超导转变温度。而且,在低温下也可以容易地成型,并且还具有良好的生物相容性高的特性。

[0003] 如上所述,由于铌具有各种的特性,所以铌或铌酸的用途广泛。例如,被利用于硬币投入口、涂覆用耐腐蚀性蒸镀舟、金刚石制造的坩埚、植入材料、超导电缆、磁石的材料等。最近,铌酸锂的单晶作为非线性光学材料被利用,铌酸钾作为非铅系压电陶瓷的候补被研究开发,由于铌酸显示固体酸性,所以作为催化剂的研究也在进行。

[0004] 如果可以使上述的铌或铌酸溶液化,则通过涂覆可以在各种材料上附加上述特性,可以进一步拓宽铌或铌酸的用途。然而,用水、酸等使铌或铌酸溶液化并不容易。

[0005] 以往以来,作为制造铌溶液的方法,是实施将铌粉末、氧化铌作为起始原料、通过氢氟酸进行溶解处理、或添加二硫酸钾等进行熔融处理的程度。

[0006] 作为与含有铌或铌酸的溶液有关的发明,例如在专利文献1中公开了下述方法:使用氯化铌作为起始原料,通过蒸馏对该氯化铌进行精制,接下来,得到了不含氯化物的形态的晶体,然后将该晶体溶解而溶液化,由此得到杂质少的高纯度的铌溶液。具体而言,公开了一种高纯度铌溶液的制造方法,其特征在于,具备下述工序:在氯气的存在下,蒸馏氯化铌而得到实质上不含钠、铝、钽和铁的氯化铌;将所得到的氯化铌与水混合,得到含有铌酸的浆料;从所得到的浆料中分离了固体成分,然后用水清洗该固体成分;将清洗后的固体成分在0~50°C的温度条件下干燥;以及将干燥后的固体成分与含有络合剂的水溶液混合。

[0007] 专利文献2公开了一种水溶性Nb,其合成复杂的草酸络合盐,在常温(20°C)下溶解于5.2Nb% (以Nb₂O₅计为7.4%)的水中。即,作为新型的铌化合物,公开了(二水合氧代二草酸根)铌酸铵(NH₄)[Nb(O)(C₂O₄)₂(H₂O)₂]及其水合物,并且作为其制造方法,还公开了一种制造方法,其具有下述工序:将氢氧化铌和草酸溶解于水中;添加氨;以及冷却反应混合物。

[0008] 另外,专利文献3公开了将微粒化的铌酸化合物分散在水中而得到的铌溶胶。即,公开了在100°C下干燥了10小时时的氨和铌酸为NH₃/Nb₂O₅(摩尔比)=0.5~1.5的范围内、且实质上不包含有机酸的铌酸铵溶胶,并且作为其制造方法,公开了一种制造方法,其具有下述工序:在氢氟酸或氢氟酸与硫酸的混合酸中溶解铌化合物而得到水溶液,一边将该水溶液与氨水溶液的pH维持为8以上一边进行混合、反应,得到含有铌酸铵的微粒的分散液,过滤清洗该分散液。

[0009] 另外,专利文献4公开了一种铌酸溶胶的制造方法,其包含下述工序:在胺化合物的存在下加热铌酸铵溶胶,除去氨,或者对混合有无机酸的铌酸铵溶胶进行清洗,除去氨,然后在胺化合物的存在下进行加热。

- [0010] 现有技术文献
[0011] 专利文献
[0012] 专利文献1:日本特开2012-87085号公报
[0013] 专利文献2:日本特表2009-509985号公报(日本专利第5222143号)
[0014] 专利文献3:日本特开2011-190115号公报(日本专利第5441264号)
[0015] 专利文献4:日本特开2015-81220号公报

发明内容

- [0016] 发明所要解决的问题
[0017] 如果可以用水溶解铌或铌酸而制成水溶液,则在工业上是有用的。以往,即使是例如上述专利文献3中公开的溶胶状态的物质,或者是铌或铌酸的水溶液,如上述专利文献2中公开的那样,也是用草酸等使铌或铌酸络合而得到的物质。然而,存在用于络合的草酸等会降低铌的纯度的问题。
[0018] 本发明的目的是提供一种在水中的分散性高、且对水的溶解性良好的铌酸水溶液及其制造方法。
[0019] 用于解决问题的手段
[0020] 本发明提出了一种铌酸水溶液,其特征在于,其以 Nb_2O_5 换算计含有0.1~40质量%的铌,在使用了动态光散射法的粒径分布测定中,未检测出1.0nm以上的粒子。
[0021] 本发明还提出了一种铌酸水溶液的制造方法,其特征在于,所述制造方法具有下述三个工序:
[0022] (1) 将以 Nb_2O_5 换算计含有1~100g/L的铌的氟化铌水溶液添加于氨浓度为10~30质量%的氨水溶液中,使其反应,得到含铌沉淀物的工序;
[0023] (2) 从所述工序中得到的含铌沉淀物中除去氟的工序;
[0024] (3) 将除去氟而得到的含铌沉淀物制成浆料,添加选自胺和氨中的至少一种,使其反应的工序。
[0025] 发明效果
[0026] 本发明所提出的铌酸水溶液是在使用了动态光散射法的粒径分布测定中,未检测出1.0nm以上的粒子的水溶液,所以至少在水中的分散性高,且对水的溶解性良好。
[0027] 而且,本发明所提出的铌酸水溶液如上所述由于是铌酸溶解于水中、铌或铌酸不作为粒子存在的水溶液,所以不仅光的反射或散射少、光学特性高,而且可以提高作为铌或铌酸的反应性。

附图说明

- [0028] 图1是使用实施例4中得到的铌酸水溶液来进行与NaOH的反应性试验而得到的沉淀物的XRD图案。
[0029] 图2是使用比较例3中得到的铌酸水溶液来进行与NaOH的反应性试验而得到的沉淀物的XRD图案。

具体实施方式

[0030] 接下来,基于实施方式的例子来说明本发明。然而,本发明不限于接下来说明的实施方式。

[0031] <主铌酸水溶液>

[0032] 本发明的实施方式的一个例子的铌酸水溶液(“主铌酸水溶液”)是含有铌或铌酸、且在使用了动态光散射法的粒径分布测定中未检测出1.0nm以上的粒子的溶液。

[0033] 虽然确认了主铌酸水溶液含有铌或铌酸,但其以何种状态存在还在研究中。然而,尽管技术上并没有证明,但可以推测,在主铌酸水溶液中,铌酸作为与胺或氨形成了离子键的状态的离子存在于水中。

[0034] 在主铌酸水溶液中,考虑到氢氧化物离子作为阴离子存在,另一方面,氟化物离子和氯化物离子等卤化物离子几乎不存在,胺或氨作为阳离子存在,所以可以认为铌是作为 NbO^- 这样的阴离子存在。

[0035] 另外,主铌酸水溶液中的铌或铌酸并不一定以 Nb_2O_5 状态存在。以 Nb_2O_5 换算计来表示铌或铌酸的含量是基于表示Nb浓度时的惯例。

[0036] 主铌酸水溶液以 Nb_2O_5 换算计优选含有0.1~40质量%的铌,其中更优选以0.5质量%以上的比例含有铌,其中进一步优选以1质量%以上的比例含有铌。另一方面,其中优选以30质量%以下的比例含有铌,其中更优选以20质量%以下的比例含有铌。

[0037] 主铌酸水溶液优选含有来自于选自胺和氨中的至少一种的成分。

[0038] 虽然技术上并没有证明,但可以推测,通过胺或氨与铌酸形成离子键,可以提高对水的溶解性。

[0039] 主铌酸水溶液是使用动态光散射法测定粒径分布时未检测出1.0nm以上的粒子的溶液,优选为未检测出0.6nm以上的粒子的溶液。换言之,是完全溶解了的状态的溶液。因此,该溶液中的铌酸盐全部为水溶性,与溶胶明显不同。

[0040] 另外,在本发明中,将含有铌酸、且用动态光散射法进行了测定时未检测出1.0nm以上的粒子的状态的液体称为“铌酸水溶液”。

[0041] 动态光散射法是指下述方法:对悬浮溶液等溶液照射激光等光,测定来自布朗运动的粒子群的光散射强度,由其强度的时间变动求出粒径和分布的方法。此时,测定根据JIS Z 8828:2019“粒径分析-动态光散射法”来实施。

[0042] 在本发明中,“测定了粒径分布时,检测出1.0nm以上的粒子”是指通过动态光散射法测定了粒径时,能够测定可信的值的粒径的情况,“未检测出1.0nm以上的粒子”是指通过动态光散射法测定粒径时,可信的测定值的粒径为小于1.0nm、或者显示为不可信的数值等无法测定可信的值的粒径的情况。

[0043] 例如,在含有铌酸的溶胶的情况下,是胶体粒子分散在液体中的状态,胶体粒子的粒径为1.0nm以上,因此在测定了粒径分布时,检测出1.0nm以上的粒子。与此相对,在来自于铌酸的物质在水中成为离子而溶解的情况下,使用动态光散射法测定了粒径时,无法检测出1.0nm以上的粒子。

[0044] 另外,关于上述动态光散射法的测定条件,铌的浓度越浓,则包含可测定的粒子的可能性越高,因此优选调整为以 Nb_2O_5 换算计以10质量%或15质量%或20质量%的浓度包含铌的状态来进行测定。

[0045] (其它成分)

[0046] 主铌酸水溶液只要是在使用动态光散射法测定了粒径分布时,不妨碍未检测出1.0nm以上的粒子的特征,也可以含有除铌或铌酸以外的成分。

[0047] (与氢氧化钠水溶液的反应性)

[0048] 主铌酸水溶液的特征在于,在调整为每10g中以 Nb_2O_5 换算计含有1g铌的浓度的铌酸水溶液(25°C)20g中,用1分钟一边搅拌一边添加了3质量%浓度的氢氧化钠水溶液(25°C)20g,然后以使液温5°C保持20小时的方式静置时,生成 $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀。

[0049] 因此,可以说主铌酸水溶液与碱金属盐的反应性高,且如上所述与氢氧化钠水溶液反应时,生成 $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀。

[0050] 通常,为了得到铌酸水合物($\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$),需要将氢氧化Nb与氢氧化钠水溶液混合并加热到80°C以上,使其反应等,难以简单地制作。然而,主铌酸水溶液由于与碱金属盐的反应性高,所以只要与氢氧化钠水溶液混合,使其反应并冷却,就可以得到铌酸水合物($\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$)。

[0051] 另外,所生成了的沉淀为 $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀的确认例如可以通过利用如下的X射线衍射测定(XRD)的鉴定来进行。然而,并不限定于该方法。

[0052] 即,可以以下述条件通过X射线衍射测定法来测定所生成了的上述沉淀,并与ICDD卡No,00-014-0370的XRD图案进行对照,鉴定是否为 $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 。

[0053] 此时的X射线衍射测定条件为如下所述即可。

[0054] 装置:MiniFlexII(株式会社理学制)

[0055] 测定范围(2θ): $5 \sim 90^\circ$

[0056] 采样宽度: 0.02°

[0057] 扫描速度: $2.0^\circ/\text{分钟}$

[0058] X射线:CuK α 射线

[0059] 电压:30kV

[0060] 电流:15mA

[0061] 发散狭缝: 1.25°

[0062] 散射狭缝: 1.25°

[0063] 受光狭缝:0.3mm

[0064] <主制造方法>

[0065] 接下来,对主铌酸水溶液的优选的制造方法(称为“主制造方法”)进行说明。

[0066] 作为主制造方法的一个例子,可以列举出下述制造方法:将氟化铌水溶液添加到规定浓度的氨水溶液中,得到含铌沉淀物(称为“逆中和工序”);从该含铌沉淀物中除去氟(称为“F清洗工序”);将除去氟而得到的含铌沉淀物制成浆料,添加选自胺和氨中的至少一种,使其反应,得到主铌酸水溶液(称为“水溶化工序”)。然而,主铌酸水溶液的制造方法不限于上述的制造方法。

[0067] 主制造方法只要具备上述工序,就可以适当追加其它工序或其它处理。

[0068] (逆中和工序)

[0069] 在逆中和工序中,优选将氟化铌水溶液添加到规定浓度的氨水溶液中,得到含铌沉淀物。即,优选进行逆中和。

[0070] 优选进行将氟化铌水溶液添加到氨水溶液中进行中和的逆中和,而不是将氨水溶液添加到氟化铌水溶液中进行中和的正中和。

[0071] 推测铌酸的结构通过逆中和会变成易溶于水的结构。

[0072] 氟化铌水溶液可以如下所述地制作:使铌或铌氧化物与氢氟酸(HF)反应,制成氟化铌(H_2NbF_7),将其溶解在水中。

[0073] 而且,该氟化铌水溶液优选添加水(例如纯水),调制成以 Nb_2O_5 换算计含有1~100g/L的铌。此时,如果铌浓度为1g/L以上,则成为容易溶解于水的铌酸化合物水合物,因此氟化铌水溶液的铌浓度更优选以 Nb_2O_5 换算计为1g/L以上,在考虑了生产率的情况下,其中进一步优选为10g/L以上,其中更进一步优选为20g/L以上。另一方面,如果铌浓度为100g/L以下,则成为容易溶解于水的铌酸化合物水合物,因此为了更可靠地合成容易溶解于水的铌酸化合物水合物,更优选为90g/L以下,其中进一步优选为80g/L以下,其中更进一步优选为70g/L。

[0074] 从使铌或铌氧化物完全溶解的观点考虑,氟化铌水溶液的pH优选为2以下,其中更优选为1以下。

[0075] 另一方面,上述氨水溶液优选氨浓度为10~30质量%。

[0076] 通过将用于逆中和的氨水溶液的氨浓度设定为10质量%以上,可以防止Nb的溶解残留,使铌或铌酸完全溶解于水中。另一方面,如果氨水溶液的氨浓度为30质量%以下,则在氨的饱和水溶液附近,因此优选。

[0077] 从上述观点考虑,氨水溶液的氨浓度优选为10质量%以上,其中更优选为15质量%以上,其中进一步优选为20质量%以上,其中更进一步优选为25质量%以上。另一方面,优选为30质量%以下,其中更优选为29质量%以下,其中进一步优选为28质量%以下。

[0078] 在逆中和工序中,优选将氟化铌水溶液相对于氨水溶液的添加量($\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 摩尔比)设为95~500,其中更优选设为100以上或450以下,其中进一步优选设为110以上或400以下。

[0079] 此外,关于氟化铌水溶液相对于氨水溶液的添加量(NH_3/HF 摩尔比),从生成溶解于胺、稀的氨水中的铌酸化合物的观点考虑,优选设为3.0以上,其中更优选设为4.0以上,其中进一步优选设为5.0以上。另一方面,从降低成本的观点考虑,优选设为100以下,其中更优选设为50以下,其中进一步优选设为40以下。

[0080] 另外,氟化铌水溶液和氨水溶液可以均为常温。

[0081] 在逆中和工序中,在将前述氟化铌水溶液添加到前述氨水溶液中时,优选在1分钟以内使其发生中和反应。即,优选不要花时间慢慢地加入上述氟化铌水溶液,而是例如一口气地投入等用1分钟以内的时间投入并使其发生中和反应。

[0082] 此时,上述氟化铌水溶液的添加时间优选设为1分钟以内,其中更优选设为30秒以内,其中进一步优选设为10秒以内。

[0083] (F清洗工序)

[0084] 由于在上述中和反应中得到的液体即含铌沉淀物中,存在氟化铵等氟化合物作为杂质,因此优选将它们除去。

[0085] 氟化合物的除去方法任意。例如,除使用了氨水、纯水的反渗透过滤、超滤、精密过滤等基于使用了膜的过滤的方法以外,还可以采用离心分离、其它公知的方法。

[0086] F清洗工序在常温下进行即可,并不特别需要分别进行温度调整。

[0087] (水溶解工序)

[0088] 接下来,将在前述工序中除去氟而得到的含铈沉淀物制成浆料,向该浆料中添加选自胺和氨水中的至少一种,使其反应,由此可以得到主铈酸水溶液。

[0089] 为了将含铈沉淀物制成浆料,只要添加到纯水等分散介质中并使其分散即可。

[0090] 水溶解工序在常温下进行即可,并不特别需要分别进行温度调整。

[0091] 所添加的胺可以优选例示出:烷基胺、胆碱($[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$)、氢氧化胆碱($[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{OH}^-$)等。

[0092] 作为上述烷基胺,可以使用具有1~4个烷基的物质。在具有2~4个烷基的情况下,2~4个烷基可以全部相同,也可以包含不同的烷基。作为烷基胺的烷基,从溶解性的观点考虑,优选烷基的碳数为1~6的烷基,其中更优选为4以下,其中进一步优选为3以下,其中更进一步优选为2以下。

[0093] 作为上述烷基胺的具体例子,可以列举出:甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、氢氧化四甲基铵、乙基胺、甲基乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、二甲基乙基胺、氢氧化四乙基铵、正丙基胺、二正丙基胺、三正丙基胺、异丙基胺、二异丙基胺、三异丙基胺、正丁基胺、二正丁基胺、三正丁基胺、异丁基胺、二异丁基胺、三异丁基胺、叔丁基胺、正戊胺、正己胺等。

[0094] 其中,从溶解性的观点考虑,优选甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、氢氧化四甲基铵、乙基胺、甲基乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、二甲基乙基胺和氢氧化四乙基铵,其中更优选甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、氢氧化四甲基铵。尤其最优选甲基胺。

[0095] 在使用氨水的情况下,从溶解性的观点考虑,优选以含铈沉淀物浆料中的 NH_3 浓度成为7质量%以下的方式来添加,更优选以成为6质量%以下的方式来添加,特别优选以成为5质量%以下的方式来添加。另外,从同样的观点考虑,优选以含铈沉淀物浆料中的 NH_3 浓度成为0.2质量%以上的方式来添加,更优选以成为0.5质量%以上的方式来添加,特别优选以成为1质量%以上的方式来添加。

[0096] 在使用胺的情况下,从溶解性的观点考虑,优选以含铈沉淀物浆料中的胺浓度成为15质量%以下的方式来添加,更优选以成为12质量%以下的方式来添加,特别优选以成为10质量%以下的方式来添加。另外,从同样的观点考虑,优选以含铈沉淀物浆料中的胺浓度成为0.5质量%以上的方式来添加,更优选以成为1.0质量%以上的方式来添加,特别优选以成为1.5质量%以上的方式来添加。

[0097] 在添加胺之后,优选根据需要进行搅拌来促进反应。

[0098] <用途>

[0099] 主铈酸水溶液例如可以用作各种涂覆液。

[0100] <用语的说明>

[0101] 在本说明书中,在表达为“X~Y”(X、Y为任意数字)的情况下,只要没有特别说明,则包含“X以上且Y以下”的意思,并且包含“优选大于X”或“优选小于Y”的意思。

[0102] 另外,在表达为“X以上”(X为任意的数字)或“Y以下”(Y为任意的数字)的情况下,也包含“优选大于X”或“优选小于Y”的意思。

[0103] 实施例

[0104] 通过以下的实施例对本发明进一步说明。然而,以下的实施例并不限定本发明。

[0105] (实施例1)

[0106] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加830mL离子交换水,由此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有100g/L铌($\text{Nb}_2\text{O}_5=8.84$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0107] 将该200mL氟化铌水溶液用小于1分钟的时间添加到1L氨水(NH_3 浓度为25质量%)中($\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 摩尔比=177.9、 NH_3/HF 摩尔比=12.2),得到了反应液(pH11)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0108] 接下来,使用离心分离机倾析上述反应液,清洗至游离氟量成为100mg/L以下,得到了除去了氟的含铌沉淀。此时,清洗液使用了氨水。

[0109] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加纯水,然后以二甲基胺浓度成为7.2质量%的方式添加50%二甲基胺水溶液,调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为24.0质量%的浆料。

[0110] 搅拌了该浆料48小时,得到了铌酸水溶液(样品)。

[0111] 铌酸水溶液(样品)的pH为11。另外,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了铌酸水溶液(样品)的粒径,结果粒径无法测定。即,未检测出粒径为1.0nm以上的粒子。

[0112] (实施例2)

[0113] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加1830mL离子交换水,由此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有50g/L铌($\text{Nb}_2\text{O}_5=4.69$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0114] 将该氟化铌水溶液400mL用小于1分钟的时间添加到1L氨水(NH_3 浓度25质量%)中($\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 摩尔比=177.9、 NH_3/HF 摩尔比=12.2),得到了反应液(pH12)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0115] 接下来,使用离心分离机倾析上述反应液,清洗至游离氟量成为100mg/L以下,得到了除去了氟的含铌沉淀。此时,清洗液使用了氨水。

[0116] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加纯水,然后以二甲基胺浓度成为2.0质量%的方式添加50%二甲基胺水溶液,调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为10.0质量%的浆料。

[0117] 搅拌了该浆料48小时,得到了铌酸水溶液(样品)。

[0118] 铌酸水溶液(样品)的pH为11。另外,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了铌酸水溶液(样品)的粒径,结果粒径无法测定。即,未检测出粒径为1.0nm以上的粒子。

[0119] (实施例3)

[0120] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加830mL离子交换水,由此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有100g/L铌($\text{Nb}_2\text{O}_5=8.84$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0121] 将该200mL氟化铌水溶液用小于1分钟的时间添加到2L氨水(NH_3 浓度25质量%)中($\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 摩尔比=355.7、 NH_3/HF 摩尔比=24.3),得到了反应液(pH11)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0122] 接下来,使用离心分离机倾析上述反应液,清洗至游离氟量成为100mg/L以下,得到了除去了氟的含铌沉淀。此时,清洗液使用了氨水。

[0123] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加纯水,然后以二甲基胺浓度成为2.0质量%的方式添加50%二甲基胺水溶液,调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为10.0质量%的浆料。

[0124] 搅拌了该浆料48小时,得到了铌酸水溶液(样品)。

[0125] 铌酸水溶液(样品)的pH为11。另外,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了铌酸水溶液(样品)的粒径,结果粒径无法测定。即,未检测出粒径为1.0nm以上的粒子。

[0126] (实施例4)

[0127] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加9800mL离子交换水,由此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有10.3/L铌($Nb_2O_5=1$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0128] 将2L该氟化铌水溶液用小于1分钟的时间添加到2L氨水(NH_3 浓度25质量%)中(NH_3/Nb_2O_5 摩尔比=345.4、 NH_3/HF 摩尔比=23.6),得到了反应液(pH12)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0129] 接下来,使用离心分离机倾析上述反应液,清洗至游离氟量成为100mg/L以下,得到了除去了氟的含铌沉淀。此时,清洗液使用了氨水。

[0130] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加纯水,然后以甲基胺浓度成为1.0质量%的方式添加40%甲基胺水溶液,调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为10.0质量%的浆料。

[0131] 搅拌了该浆料48小时,得到了铌酸水溶液(样品)。

[0132] 铌酸水溶液(样品)的pH为11。另外,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了铌酸水溶液(样品)的粒径,结果粒径无法测定。即,未检测出粒径为1.0nm以上的粒子。

[0133] (实施例5)

[0134] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加830mL离子交换水,由此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有100g/L铌($Nb_2O_5=8.84$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0135] 将该200mL氟化铌水溶液用小于1分钟的时间添加到2L氨水(NH_3 浓度25质量%)中(NH_3/Nb_2O_5 摩尔比=355.7、 NH_3/HF 摩尔比=24.3),得到了反应液(pH11)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0136] 接下来,使用离心分离机倾析上述反应液,清洗至游离氟量成为100mg/L以下,得到了除去了氟的含铌沉淀。此时,清洗液使用了氨水。

[0137] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加纯水,然后以三乙基胺浓度成为3.0质量%的方式添加大于99%的三乙基胺水溶液,调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为10.0质量%的浆料。

[0138] 搅拌该浆料20天,得到了铌酸水溶液(样品)。

[0139] 铌酸水溶液(样品)的pH为11。另外,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了铌酸水溶液(样品)的粒径,结果粒径无法测定。即,未检测出粒径为1.0nm以上的粒子。

[0140] (实施例6)

[0141] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加830mL离子交换水,由

此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有100g/L铌($\text{Nb}_2\text{O}_5=8.84$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0142] 将该200mL氟化铌水溶液用小于1分钟的时间添加到2L氨水(NH_3 浓度25质量%)中($\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 摩尔比=355.7、 NH_3/HF 摩尔比=24.3),得到了反应液(pH11)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0143] 接下来,使用离心分离机倾析上述反应液,清洗至游离氟量成为100mg/L以下,得到了除去了氟的含铌沉淀。此时,清洗液使用了氨水。

[0144] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加25%氨水和纯水,调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为1.5质量%、氨浓度为2.5质量%的浆料。

[0145] 搅拌了该浆料48小时,得到了铌酸水溶液(样品)。

[0146] 铌酸水溶液(样品)的pH为11。另外,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了铌酸水溶液(样品)的粒径,结果粒径无法测定。即,未检测出粒径为1.0nm以上的粒子。

[0147] (实施例7)

[0148] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加830mL离子交换水,由此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有100g/L铌($\text{Nb}_2\text{O}_5=8.84$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0149] 将该200mL氟化铌水溶液用小于1分钟的时间添加到2L氨水(NH_3 浓度25质量%)中($\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 摩尔比=355.7、 NH_3/HF 摩尔比=24.3),得到了反应液(pH11)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0150] 接下来,使用离心分离机倾析上述反应液,清洗至游离氟量成为100mg/L以下,得到了除去了氟的含铌沉淀。此时,清洗液使用了氨水。

[0151] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加纯水,然后以TMAH(氢氧化四甲基铵)浓度成为10.0质量%的方式添加25%TMAH水溶液,调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为10.0质量%的浆料。

[0152] 搅拌该浆料5天,得到了铌酸水溶液(样品)。

[0153] 铌酸水溶液(样品)的pH为11。另外,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了铌酸水溶液(样品)的粒径,结果粒径无法测定。即,未检测出粒径为1.0nm以上的粒子。

[0154] (实施例8)

[0155] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加830mL离子交换水,由此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有100g/L铌($\text{Nb}_2\text{O}_5=8.84$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0156] 将该200mL氟化铌水溶液用小于1分钟的时间添加到2L氨水(NH_3 浓度25质量%)中($\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 摩尔比=355.7、 NH_3/HF 摩尔比=24.3),得到了反应液(pH11)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0157] 接下来,使用离心分离机倾析上述反应液,清洗至游离氟量成为100mg/L以下,得到了除去了氟的含铌沉淀。此时,清洗液使用了氨水。

[0158] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加纯水,然后以胆碱浓度成为10.0质量%的方式添加50%胆

碱水溶液,调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为10.0质量%的浆料。

[0159] 搅拌该浆料5天,得到了铌酸水溶液(样品)。

[0160] 铌酸水溶液(样品)的pH为11。另外,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了铌酸水溶液(样品)的粒径,结果粒径无法测定。即,未检测出粒径为1.0nm以上的粒子。

[0161] (实施例9)

[0162] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加830mL离子交换水,由此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有100g/L铌($\text{Nb}_2\text{O}_5=8.84$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0163] 将该200mL氟化铌水溶液用小于1分钟的时间添加到2L氨水(NH_3 浓度25质量%)中($\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 摩尔比=355.7、 NH_3/HF 摩尔比=24.3),得到了反应液(pH11)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0164] 接下来,使用离心分离机倾析上述反应液,清洗至游离氟量成为100mg/L以下,得到了除去了氟的含铌沉淀。此时,清洗液使用了氨水。

[0165] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加纯水,然后以三甲基胺浓度成为10.0质量%的方式添加27%三甲基胺水溶液,调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为10.0质量%的浆料。

[0166] 搅拌该浆料5天,得到了铌酸水溶液(样品)。

[0167] 铌酸水溶液(样品)的pH为11。另外,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了铌酸水溶液(样品)的粒径,结果粒径无法测定。即,未检测出粒径为1.0nm以上的粒子。

[0168] (比较例1)

[0169] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加830mL离子交换水,由此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有100g/L铌($\text{Nb}_2\text{O}_5=8.84$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0170] 向该200mL氟化铌水溶液用60分钟添加氨水(NH_3 浓度25质量%)200mL($\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 摩尔比=355.7、 NH_3/HF 摩尔比=24.3),得到了反应液(pH11)(正中和)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0171] 接下来,使用5C滤纸通过抽吸过滤上述反应液,清洗至游离氟量成为100ppm以下,得到了除去了氟的含铌沉淀。此时,清洗液使用了氨水。

[0172] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加纯水,然后以二甲基胺浓度成为2.0质量%的方式添加50%二甲基胺水溶液,调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为10.0质量%的浆料。

[0173] 搅拌了该浆料48小时,但所得到的液体无透明性,为白浊的浆料。

[0174] 该浆料的pH为11。另外,用纯水将该溶液稀释100倍,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了含铌液(样品)的粒径,结果体积平均粒径为282nm。

[0175] (比较例2)

[0176] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加830mL离子交换水,由此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有100g/L铌($\text{Nb}_2\text{O}_5=8.84$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0177] 将80mL该氟化铌水溶液用小于1分钟的时间添加到390mL氨水(NH_3 浓度5质量%)中($\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 摩尔比=34.7、 NH_3/HF 摩尔比=2.4),得到了反应液(pH9)。该反应液为铌酸化

合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0178] 接下来,使用离心分离机倾析上述反应液,清洗至游离氟量成为100mg/L以下,得到了除去了氟的含铌沉淀。此时,清洗液使用了氨水。

[0179] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加纯水,调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为10.0质量%的浆料。

[0180] 以二甲基胺的浓度成为2.0质量%的方式在该浆料中添加50%二甲基胺水溶液,搅拌了48小时。所得到的液体无透明性,为白浊的浆料。

[0181] 该浆料的pH为11。另外,用纯水将该溶液稀释100倍,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了含铌液(样品)的粒径,结果体积平均粒径为290nm。

[0182] (比较例3)

[0183] 将100g五氧化铌溶解在200g 55%的氢氟酸水溶液中,添加19600mL离子交换水,由此得到了以 Nb_2O_5 换算计含有5.1g/L铌($Nb_2O_5=0.5$ 质量%)的氟化铌水溶液。

[0184] 将9L该氟化铌水溶液用60分钟添加到5L氨水(NH_3 浓度1质量%)中(NH_3/Nb_2O_5 摩尔比=15.5、 NH_3/HF 摩尔比=1.1),得到了反应液(pH8)(逆中和)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌沉淀物的浆料。

[0185] 接下来,使用过滤装置(Microza UF:型号ACP-0013D;旭化成株式会社制)将该浆料清洗至浆料的游离氟量成为100mg/L以下,得到除去了氟的含铌沉淀。

[0186] 接下来,用纯水稀释上述除去了氟的含铌沉淀,得到了浆料。将该浆料的一部分在110°C下干燥24小时,然后在1000°C下烧成4小时,由此生成 Nb_2O_5 ,由其重量计算出了浆料中包含的 Nb_2O_5 浓度。向浆料中添加纯水,然后以二甲基胺的浓度成为2.0质量%的方式添加50%二甲基胺水溶液。调制成了以 Nb_2O_5 固体成分浓度计为10.0质量%的浆料。

[0187] 搅拌了该浆料48小时。所得到的液体无透明性,为白浊的浆料。

[0188] 该浆料的pH为11。另外,用纯水将该溶液稀释100倍,利用动态散射法(ELSZ-2000S_大塚电子制)测定了含铌液(样品)的粒径,结果体积平均粒径为293nm。

[0189] <动态光散射法测定>

[0190] 使用动态光散射粒度分布测定装置ELSZ-2000S(大塚电子制),测定了实施例/比较例中得到的铌酸水溶液(样品)的粒径。

[0191] 另外,所使用的动态光散射粒度分布测定装置的检测极限为0.6nm,因此,在不能测定的情况下,表中表示为“<0.6nm”。

[0192] 另外,在检测到1.0nm以上的粒子的情况下,判断为“有”胶体粒子,在未检测到1.0nm以上的粒子的情况下,判断为“无”胶体粒子。

[0193] 表1

[0194]

		实施例									比较例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	
中和条件	氯化铌水溶液Nb ₂ O ₅ 浓度	g/L	100	50	100	10.3	100	100	100	100	100	100	100	5.1
	氨浓度	质量%	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	5	1
	中和方法	-	逆中和	逆中和	逆中和	逆中和	逆中和	逆中和	逆中和	逆中和	逆中和	正中和	逆中和	逆中和
	中和时间	分钟	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	60	<1	60
	中和后的pH	-	11	11	11	12	11	11	11	11	11	11	9	9
铌酸水溶液	Nb ₂ O ₅ 浓度	质量%	24.0	10.0	10.0	10.0	10.0	1.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	溶解剂的种类和水溶液中的浓度	氨	质量%						2.5					
		甲基胺	质量%				1.0							5.0
		二甲基胺	质量%	7.2	2.0	2.0						2.0	2.0	
		三乙基胺	质量%					3.0						
		TMAH	质量%						10.0					
		胆碱	质量%							10.0				
		三甲基胺	质量%								10.0			
动态散射光下的平均粒径	nm	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	<0.6※	282	290	293	
胶体粒子的有无		无	无	无	无	无	无	无	无	无	有	有	有	

[0195] ※动态散射光的装置的检测极限为0.6nm,由于不含有0.6nm以上的粒子,所以不能测定。

[0196] (研究)

[0197] 实施例1~9中得到的铌酸水溶液(样品)在使用动态光散射法测定了粒径时,至少没有检测到1.0nm以上的粒子。即,其完全溶解,至少不包含胶体粒子或比胶体粒子大的粒子。因此,实施例1~9中得到的铌酸水溶液(样品)的分散性比铌酸铵溶胶高,溶解性比铌酸络合盐良好。

[0198] <与NaOH的反应性试验>

[0199] 在实施例1-9中得到的各铌酸水溶液(样品)的铌浓度以Nb₂O₅换算计为高于10质量%的浓度的情况下,加入纯水将铌浓度稀释为以Nb₂O₅换算计10质量%,将稀释后的铌酸水溶液作为反应性试验的试验样品。另一方面,在铌酸水溶液(样品)的铌浓度以Nb₂O₅换算计为10质量%以下的情况下,不进行利用纯水的稀释,直接作为反应性试验的试验样品。

[0200] 一边在作为反应性试验的试验样品的铌酸水溶液20g(以Nb₂O₅换算计为2g)中,用1分钟缓慢添加3质量%NaOH水溶液(25℃)20g,一边用磁力搅拌器搅拌,结果得到了稍微白浊的液体(25℃)。将该白浊的液体(25℃)在冷却器内以使液温5℃保持20小时的方式静置,结果生成了沉淀。用5C滤纸将该生成的沉淀进行抽吸过滤,用纯水进行了清洗,然后在真空干燥炉内加热至60℃(设定温度),进行了真空干燥15小时。用玛瑙研钵粉碎干燥的沉淀,对所得到的粉体实施了X射线衍射测定。

[0201] 对于在实施例1-9中的任一中得到的铌酸水溶液(样品),由X射线衍射测定结果(XRD图案),该沉淀被鉴定为了由ICDD卡No,00-014-0370的Na₈Nb₆O₁₉·13H₂O形成的物质。另外,在图1中,作为代表图,示出了实施例4的XRD图案。

[0202] 另一方面,对比较例1~3的含铌液(样品)也实施了同样的试验,但沉淀为非晶质,未被鉴定为ICDD卡No,00-014-0370的Na₈Nb₆O₁₉·13H₂O。另外,在图2中,作为代表图示出了比较例3的XRD图案。

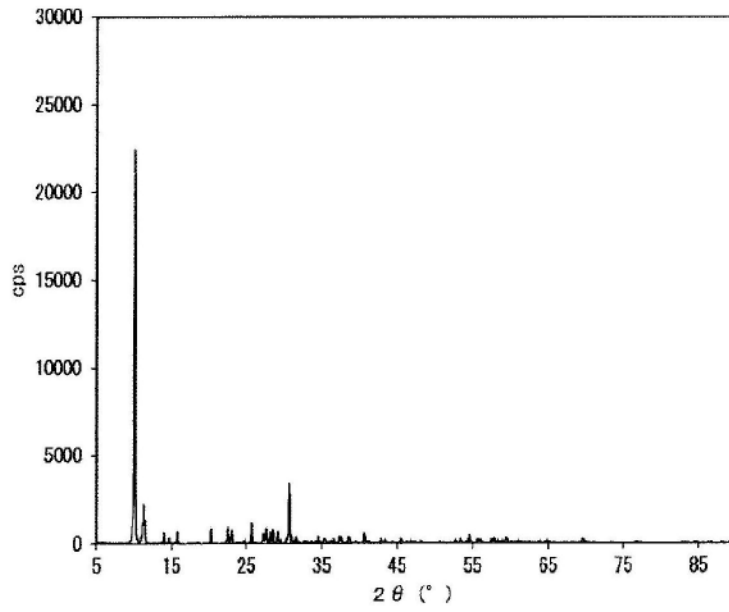


图1

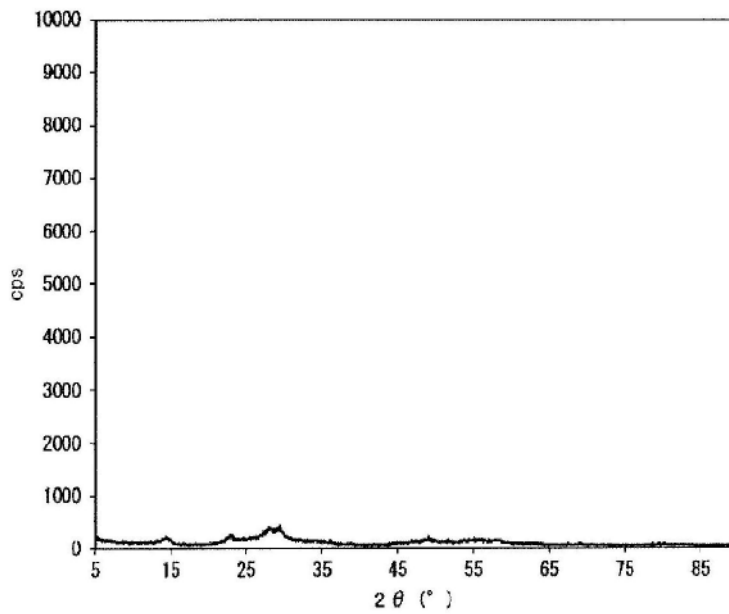


图2