



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월26일
(11) 등록번호 10-1129764
(24) 등록일자 2012년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 33/00 (2006.01) H01G 9/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-0056654
(22) 출원일자 2004년07월21일
심사청구일자 2009년07월20일
(65) 공개번호 10-2005-0011700
(43) 공개일자 2005년01월29일
(30) 우선권주장
10333156.5 2003년07월22일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010075153 A
W002086923 A2
W002093596 A1
JP2003147403 A

(73) 특허권자
하.체. 스타르크 게엠베하
독일 데-38642 고스라르 임 슐레에케 78-91
(72) 발명자
슈니터, 크리스토프
독일 데-31188 홀레-소트룸 솔트그룬트 3
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 이성렬

(54) 발명의 명칭 아산화 니오븀의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 특히 고체 전해질 축전기용 애노드(anode) 제조에 적합한, 대략 조성 NbO의 아산화 니오븀의 제조 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

NbO_y ($1.8 < y < 2.1$)를 수소의 존재 하에 화학량론적 양의 니오븀 금속과 반응시켜 NbO_x ($0.7 < x < 1.3$)를 제조하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 반응 온도가 900 내지 1600 °C이고, 반응 시간이 0.5 내지 4 시간인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 출발 이산화 니오븀 NbO_y 가 유동 수소 하에 오산화 니오븀을 환원시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 환원을 1000 내지 1600 °C의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 반응이 완결된 후, NbO_y 결정 격자를 안정화 및 치밀화하기 위해 반응 생성물을 900 내지 1600 °C의 온도에서 일정 시간 동안 유지하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 평균 최소 입도 0.4 내지 2 μm 의 1차 입자의 응집물로부터 형성된 분말 형태의 오산화 니오븀을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, 마그네슘 증기를 사용하여 NbO_y 를 환원시켜 얻어진 니오븀 금속 분말을 사용하며, 상기 NbO_y 는 유동 수소 하에 오산화 니오븀을 환원시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 금속 형성을 위한 NbO_y 의 환원을 750 내지 1150 °C의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

ASTM B 213에 따른 유동성이 60 s/25 g 이하인 화학식 NbO_x ($0.7 < x < 1.3$)의 아산화 니오븀.

청구항 11

제10항에 따른 아산화 니오븀의 소결된 분말 형태의 애노드 (anode)를 포함하는 축전기.

청구항 12

제5항에 있어서, 반응이 완결된 후, NbO_y 결정 격자를 안정화 및 치밀화하기 위해 반응 생성물을 900 내지 1600 °C의 온도에서 일정 시간 동안 유지하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제5항에 있어서, 평균 최소 입도 0.4 내지 2 μm 의 1차 입자의 응집물로부터 형성된 분말 형태의 오산화 니오븀

을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제6항에 있어서, 평균 최소 입도 0.4 내지 2 μm 의 1차 입자의 응집물로부터 형성된 분말 형태의 오산화 니오븀을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 평균 최소 입도 0.4 내지 2 μm 의 1차 입자의 응집물로부터 형성된 분말 형태의 오산화 니오븀을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제1항 또는 제3항에 있어서, 마그네슘 증기를 사용하여 NbO_y 를 환원시켜 얻어진 니오븀 금속 분말을 사용하며, 상기 NbO_y 는 1000 내지 1600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 유동 수소 하에 오산화 니오븀을 환원시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제1항 또는 제3항에 있어서, 마그네슘 증기를 사용하여 NbO_y 를 환원시켜 얻어진 니오븀 금속 분말을 사용하며, 상기 NbO_y 는 1000 내지 1600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 유동 수소 하에 오산화 니오븀을 환원시키고 반응 생성물을 900 내지 1600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 일정 시간 동안 유지하여 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0001] 본 발명은, 특히 고체 전해질 축전기용 애노드(anode) 제조에 적합한, 대략 조성 NbO 의 아산화 니오븀의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 매우 큰 활성 축전기 표면적을 가지며 따라서 사용되는 이동 통신 전자제품에 적합한 소형의 전체적인 구조를 갖는 고체 전해질 축전기는 주로 상응하는 전도성 기질에 적용된 니오븀 또는 탄탈륨 오산화물 장벽층을 가지며, 이들 화합물("밸브 금속")의 안정성, 비교적 높은 유전 상수, 및 절연성 오산화물 층이 전기화학적 수단에 의해 매우 균일한 층 두께로 생성될 수 있다는 사실을 이용하는 축전기이다. 사용되는 기질은 상응하는 오산화물의 금속성 또는 전도성 저급 산화물(아산화물) 전구체이다. 축전기 전극(애노드)을 동시에 형성하는 기질은, 극미세 입자 1차 구조물 또는 이미 스펜지-같은 형태인 2차 구조물을 소결함으로써 생성된 고도로 다공성인 스펜지형 구조물을 포함한다. 기질 구조의 표면은 전기분해적으로 산화되어("형성되어") 오산화물을 생성하고, 상기 오산화물 층의 두께는 전기분해 산화의 최대 전압("형성 전압")에 의해 결정된다. 반대전극은 상기 스펜지형 구조물을 질산 망간으로 함침시키고, 이를 이산화 망간으로 열 변환시키거나, 중합체 전해질의 액체 전구체로 함침시킨 후 중합시킴으로써 제조된다. 전극에 대한 전기 접촉은 기질 구조물의 제조 도중 소결된 탄탈륨 또는 니오븀 와이어에 의해 한 측면 상에, 및 상기 와이어에 대하여 절연된 금속성 축전기 외피에 의해 다른 측면 상에 형성된다.

[0003] 축전기의 전기용량 C는 하기 수학적 식 1을 이용하여 계산된다.

수학적 식 1

[0004]
$$C = (F \cdot \epsilon) / (d \cdot V_F)$$

[0005] 식 중, F는 축전기 표면적을 나타내고, ϵ 은 유전 상수, d는 형성 전압 1 V 당 절연체 층의 두께를 나타내며, V_F 는 형성 전압을 나타낸다. 유전 상수 ϵ 은 오산화 탄탈륨 또는 오산화 니오븀의 경우 각각 27.6 또는 41이지만 형성 전압 1 볼트 당 층 두께 d의 증가가 16.6 또는 25 $\text{\AA}/\text{V}$ 이므로, 두 오산화물은 거의 동일한 비율 $\epsilon/d =$

1.64 또는 1.69를 각각 갖는다. 따라서, 애노드 구조물의 동일한 기하학적 형태를 갖는 두 오산화물을 기재로 하는 축전기는 동일한 전기용량을 갖는다. 비중-관련된 전기용량에 관계된 세부 사항의 사소한 차이는 Nb, NbO_x (0.7 < x < 1.3, 특히 0.95 < x < 1.1) 및 Ta의 상이한 밀도로부터 생성된다. 따라서 Nb 및 NbO_x로부터 만들어진 애노드 구조물은 예를 들면 중량 1 그램씩의 절감이 우위를 점하는 이동 전자기에 사용될 때 중량 절감의 장점을 갖는다. 비용의 관점에서는, 애노드 구조물의 부피의 일부가 산소에 의해 제공되기 때문에 NbO_x가 Nb보다 더욱 선호된다.

[0006] 아산화 니오븀 분말은, 오산화 니오븀 및 니오븀 금속을 수소의 존재 하에 산소 농도 균형이 일어나는 온도로 노출시킴으로써 평균 산화물 함량이 형성되는 하기 반응식 1과 같이 표준 야금 반응 및 합금 방법을 사용하여 제조된다 (예를 들어, WO 00/15555 A1호 참조).

반응식 1

[0007] $2\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3\text{Nb} \rightarrow 5\text{NbO}$

[0008] 따라서, 상기 방법은 고순도의 시판되는 오산화 니오븀을 사용하고, 이를 고순도의 니오븀 금속과 화학량론적 비율로 둘 다 분말 형태로 혼합하고, 이들을 수소 함유 분위기 (바람직하게는 수소를 10 % 이하로 함유하여야 함) 중 800 내지 1600 °C의 온도에서 수 시간동안 처리하는 것을 포함한다. 상기 오산화물 및 금속은 둘 다, 산소 균형이 일어난 후, 1 μm (최소) 단면적 치수 미만의 또는 약간 초과로 목적하는 1차 입도에 해당하는 1차 입도를 갖는 것이 바람직하다.

[0009] 상기 방법에서는, 오산화 니오븀과 니오븀 금속 분말의 혼합물로 충전된 니오븀 또는 탄탈륨으로 제조된 도가니를 수소 함유 분위기 하에 로 (furnace) 내에서 반응 온도로 가열한다.

[0010] 오산화 니오븀과의 산소 교환을 위해 필요한 니오븀 금속은 고순도 오산화 니오븀을 환원시켜 금속을 형성함으로써 바람직하게 제조된다.

[0011] 이는 Nb₂O₅/Al 혼합물을 발화시키고 형성된 산화 알루미늄을 세척해 낸 다음 전자 빔을 이용하여 니오븀 금속 잉곳 (ingot)을 정제함으로써 알루미늄-열적으로 (aluminothermally) 수행될 수 있다. 환원 및 전자 빔 용융 후 수득된 니오븀 금속 잉곳은 공지의 방법으로 수소를 이용하여 부서지기 쉽게 만들고 판형 분말을 생성할 수 있다.

[0012] WO 00/67936 A1호에 따른 니오븀 금속 제조를 위한 바람직한 방법에 따르면, 고순도의 오산화 니오븀 분말을 먼저 1000 내지 1600 °C에서 수소를 이용하여 환원시켜 대략 화학식 NbO₂의 이산화 니오븀을 형성하고, 이어서 이를 750 내지 1100 °C에서 마그네슘 증기를 이용하여 금속으로 환원시킨다. 상기 방법에서 형성되는 산화 마그네슘은 산을 이용하여 세척해 낸다. 후자의 방법은 특히 현저하게 낮은 에너지 수요와, 원칙적으로 오산화 니오븀의 1차 입도가 유지되고 축전기 특성에 해로운 물질로 오염될 위험이 낮다는 사실로 인해 바람직하다.

[0013] 반응식 1에 따른 반응의 한가지 결점은 아산화 니오븀으로의 전이 동안 오산화 니오븀의 부피 수축률이 대략 50 %가 됨으로써 매우 성긴 결정 미세구조의 아산화물이 얻어지고, 이는 결정 결함이 생길 위험이 있는 컨디셔닝에 의해서만 치밀화될 수 있고, 따라서 궁극적으로 축전기 성질에 불리한 영향을 줄 수 있다. 또한 아산화물의 불량한 결정 품질은 명확하게 부적절한 유동성의 원인이 된다.

[0014] 분말이 저장 용기를 통해 압착될 분말이 공급된 자동 고속 압착기에 의해 압착되기 때문에 축전기 분말의 양호한 유동성은 축전기 제조에 있어 중요한 공정 파라미터이다. 양호한 유동성은 현대적인 요구 사항들을 만족시키는 정밀도를 갖는 압축 금형 내로 유동되는 한정된 분말의 양, 예를 들어 ±0.5 mg에 대한 전제조건을 나타낸다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0015] 본 발명의 목적은 선행 기술의 결점을 개선하는 것이다.

[0016] 본 발명의 또다른 목적은 아산화 니오븀 분말에 향상된 유동성을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 또다른 목적은 고순도의 마그네슘의 소비 및 산화 마그네슘의 생성을 감소시키는 동시에 세척되는 산화 마그네슘에 관련된 소비를 감소시키는 것이다.

- [0018] 또한, 본 발명의 목적은 로의 용량을 현저히 증가시키는 것이다.
- [0019] 또한, 본 발명의 또다른 목적은 아산화 니오븀 제조에 요구되는 니오븀 금속의 제조 동안 오염의 위험을 감소시키는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0020] 따라서, 본 발명에 따르면, 대략 조성 NbO_2 의 이산화 니오븀을 니오븀 금속 분말과 균형을 이루는 야금 산소의 출발 산화물로서 사용하는 것이 제안된다. 바람직하게는 이산화 니오븀은 1000 내지 1600 °C의 온도에서 유동 수소 하에 오산화 니오븀을 환원시켜 제조한다.
- [0021] 따라서, 본 발명의 요지는 NbO_y ($1.8 < y < 2.1$, 바람직하게는 $1.9 < y < 2$)를 수소의 존재 하에 화학량론적 양의 니오븀 금속과 반응시켜 NbO_x ($0.7 < x < 1.3$, 바람직하게는 $0.9 < x < 1.15$, 특히 바람직하게는 $1 < x < 1.05$)를 제조하는 방법이다.
- [0022] 본 발명의 다른 요지는 ASTM B 213 유동성이 60 s/25 g 이하, 바람직하게는 50 s/25 g 이하, 특히 바람직하게는 40 s/25 g 이하인 화학식 NbO_x ($0.7 < x < 1.3$, 바람직하게는 $0.9 < x < 1.15$, 특히 바람직하게는 $1 < x < 1.05$)의 아산화 니오븀 분말이다.
- [0023] 본 발명에 따른 방법에서는 900 내지 1600 °C의 반응 온도가 바람직하다. 반응 시간은 반응 온도, 출발 물질의 조성 및 입자 구조, 및 최종 생성물의 조성에 따라 0.5 내지 4 시간의 범위에서 선택할 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 출발 이산화 니오븀은 바람직하게는 유동 수소 하에서의 오산화 니오븀의 환원에 의해 제조된다. 반응이 50 내지 1100 mbar의 수소 분압에서 일어나는 것이 바람직하다. 유동 수소가 수증기를 함유하지 않는 경우에 반응 완결을 검출할 수 있다. 반응이 완결된 후, NbO_y 결정 격자를 안정화 및 치밀화하기 위해 반응 생성물을 900 내지 1600 °C, 바람직하게는 1200 내지 1600 °C의 온도에서 일정 시간, 예를 들어 0.1 내지 0.5 시간 동안 유지하는 것이 바람직하다.
- [0025] 또한, 오산화물을 환원시켜 이산화물을 형성하는 동안의 온도는 950 내지 1100 °C의 범위의 출발 온도에서 1300 내지 1600 °C의 범위의 최대 온도로, 특히 바람직하게는 1000 내지 1050 °C의 범위의 출발 온도에서 1350 내지 1600 °C의 범위의 최대 온도로 점차 증가시킨 후, 적절하다면 최대 온도에서 일정 체류 시간 후에 온도를 점차 감소시키면서 계속해서 환원시키는 것이 바람직하다. 제1 환원상에서의 산소 농도 감소로 인해, 온도 증가에 의해 환원 속도를 실질적으로 유지할 수 있거나, 또는 낮은 출발 온도를 사용함으로써 과도하게 빠른 환원 속도로 인한 과도하게 빠른 격자 확대를 피할 수 있다. 그 후, 1300 내지 1600 °C의 범위의 높은 최종 온도를 일정 시간 동안 유지하여 결정 격자를 치밀화할 수 있고 격자 결함을 대부분 어닐링 (annealing)할 수 있다.
- [0026] 반면, 1450 내지 1600 °C의 환원 온도로의 매우 급속한 가열에 의해 초기에 매우 급속히 환원되고, 그에 따라 이산화물 제조 동안처럼 초기에 매우 광범위하게 결정 격자가 확대되어, 격자가 매우 불안정해져서 비교적 강한 1차 입자 성장이 초래될 수 있다. 이것은 30,000 내지 70,000 $\mu\text{FV/g}$ 의 범위의 중간 전기용량을 갖는 축전기를 제조하기 위해 극미세 입자의 오산화 니오븀을 출발 물질로서 사용하는 경우 바람직할 수 있다. 또한, 이러한 경우에 1200 내지 1600 °C의 온도에서 유지하여 이산화물 결정 격자가 강화되도록 하는 것이 유리하다.
- [0027] 요구되는 환원 시간은 사용되는 오산화 니오븀의 입도 및 선택된 환원 온도에 따라 달라진다. 오산화물 1차 입도가 0.3 내지 0.5 μm 인 경우, 일반적으로 20 내지 40 분의 환원 시간이면 충분하다.
- [0028] 비교적 높은 환원 온도 (첫번째 경우의 최고 온도 포함)로 인해, 이산화 니오븀의 경우에도 유리하게 극히 높은 강도의 소결 가교가 형성된다.
- [0029] 마그네슘 증기를 사용한 이산화물의 추가 환원에 의한 금속 형성은 비교적 저온, 예를 들어 900 내지 1100 °C에서 수행될 수 있다. 이러한 저온에서는 단지 최소의 1차 알갱이 (grain) 조립화 (coarsening)가 발생한다. 그 결과로, 이산화물 및 금속의 1차 알갱이 및 응집물 크기가 특히 산소 균형 후에 서로 대략 조화되어 동일해지기 때문에, 단일 공급원으로부터의 이산화 니오븀을, 한편으로는 부분적으로 더 환원시켜 금속을 형성하고, 다른 한편으로는 추가 처리 없이 상기 금속과 혼합한 후, 산소 균형을 이루어 이산화물을 형성할 수 있다.
- [0030] 따라서, 본 발명에 따르면, 아산화 니오븀은 하기 반응식 2에 따라 제조된다.

반응식 2

- [0031] $\text{NbO}_2 + \text{Nb} \rightarrow 2\text{NbO}$
- [0032] NbO_2 에서 NbO 로의 전이 동안 부피 수축률은 단지 13 %이다. 42 %의 오산화물의 주요 부피 수축은 NbO_2 생성으로 전환되지만, 수소 환원 동안 NbO_2 로서의 결정 미세구조물의 중간 안정화가 행해질 수 있기 때문에 이는 불리한 영향을 주지 않는다.
- [0033] 또다른 이점은, 마그네슘 소비, 세척물 소비 및 니오븀 금속 제조를 위해 가공되어야 하는 산화 마그네슘의 비율이 본 발명에 따른 방법에 의해 (NbO 의 최종 수율을 기준으로) 각각 20 % 감소한다는 것이다.
- [0034] 본 발명의 또다른 이점은, NbO 형성 반응에 있어 로의 용량이 증가한다는 것이다. 상기 반응식 1에 따른 출발 혼합물로부터의 부피 수축률은 23.5 %인 반면, 본 발명의 반응식에 따르면 (이론적) 부피 증가가 단지 6 %이며 이는 실제로 소결 수축에 의해 보상된다. 로의 도가니는 반응식 1에 따라 초기에는 NbO 로 100 % 충전되고, 반응이 완료된 후에는 (이론적으로) 단지 81 % 충전된다.
- [0035] 따라서, 반응식 2에 해당하는 본 발명에 따른 반응의 경우, 용량은 (이론적으로) 23 % (= 19 % / 81 %) 증가할 수 있다. 실제로, 소결 수축을 고려할 때 용량의 증가는 훨씬 더 커진다.
- [0036] <실시예>
- [0037] 실시예 1
- [0038] a) 이산화 니오븀 NbO_x 의 제조
- [0039] 메쉬 크기 300 μm 의 체로 체질하고, 1차 알갱이 크기 (직경)가 대략 0.7 μm 이고 BET (ASTM D 3663)에 따라 측정된 비표면적이 2.4 m^2/g 인 부분 응집된 고순도의 구형 오산화 니오븀을 사용하였다.
- [0040] 상기 오산화물을 유동 수소 하에 온도를 40 분에 걸쳐 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1300 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가시킨 후 마지막 온도에서 30 분 동안 유지하고, 그 후 30 분에 걸쳐 1200 $^{\circ}\text{C}$ 로 감소시킨 후 이 온도에서 1 시간 동안 유지하며 이산화 니오븀으로 환원시켰다.
- [0041] 이산화 니오븀은 화학식 $\text{NbO}_{2.01}$ 에 상응하는 조성을 가졌다. 1차 알갱이 크기를 대략 0.9 μm (SEM 영상으로 가시적으로 측정)로 조립화시켰고, BET 표면적은 1.1 m^2/g 이었다.
- [0042] 300 μm 메쉬 크기의 체로 체질한 후 말베른 (Malvern) 제조의 마스터사izer (Mastersizer) S μ (ASTM B 822, 습윤제 Daxad 11)를 사용하여 알갱이 크기 분포를 측정한 결과, D10 값은 32 μm , D50 값은 164 μm , D90 값은 247 μm 였다.
- [0043] b) 니오븀 금속의 제조
- [0044] a)에 의해 얻어진 이산화 니오븀 부분을 반응기 내 니오븀 와이어 메쉬 상에 배치하였다. 이산화물의 산소 함량을 기준으로 약 1.1 배의 화학량론적 양의 마그네슘을 도가니 내 메쉬 하부에 배치하였다. 반응기를 하부로부터 상향으로 아르곤 퍼징하였다. 그 후, 반응기를 1050 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다. 8 시간 후, 반응기를 냉각시키고 공기를 서서히 도입하여 금속 표면을 패시베이션하였다.
- [0045] 얻어진 니오븀 금속 분말의 1차 알갱이 크기는 0.85 μm , BET 표면적은 1.32 m^2/g 이었고, 메쉬 크기 300 μm 의 체로 체질한 후, D10 값은 33 μm , D50 값은 176 μm , D90 값은 263 μm 였다.
- [0046] c) 아산화 니오븀 NbO_x 의 제조
- [0047] b)에 의해 얻어진 니오븀 분말 43 중량부 및 a)에 의해 얻어진 이산화 니오븀 57 중량부를 혼합하고 도가니 내로 도입하여 가득 충전시켰다. 그 후, 도가니를 로 내에서 2.5 시간에 걸쳐 1380 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, 아르곤 85 부피% 및 수소 15 부피%를 포함하는 기체 혼합물로 퍼징하였다.
- [0048] 냉각시킨 후, 화학식 $\text{NbO}_{0.96}$ 에 상응하는 아산화 니오븀 분말을 얻었다. 상기 아산화물 분말의 1차 알갱이 크기는 대략 0.9 μm , BET 표면적은 1.1 m^2/g 이었다. 300 μm 메쉬 크기의 체로 체질한 후의 D10 값은 41 μm , D50 값

은 182 μm , D90 값은 258 μm 였다.

[0049] d) 축전기 제조

[0050] 각각의 경우에 c)에 따른 아산화 니오븀 분말 103 mg을 압착 금형 내로 도입하여, 니오븀 접촉 와이어를 둘러싸도록 한 후, 압착시켜 압착 밀도가 2.8 g/cm^2 인 압착체를 형성하였다.

[0051] 상기 압착체를 10^{-3} Pa 의 고 진공 하에 1450°C 의 온도에서 20 분 동안 니오븀 판형 상에 유리 상태로 소결시켰다. 85°C 의 온도에서 0.1 % 농도의 인산을 포함하는 전해질 중에 150 mA의 형성 전류, 30 V 이하의 형성 전압 (전류가 사라진 후 2 시간 동안 유지됨)으로 애노드를 형성시켰다.

[0052] 형성에 의해 오산화 니오븀의 장벽층이 구비된 애노드체의 전기용량 및 잔여 전류는 18 % 농도의 황산에 의해 25°C 에서 시뮬레이션된 반대전극에 의해 측정되었다. 측정은 3 분의 충전 시간 후 21 V의 전압 (형성 전압의 70 %), 120 Hz의 진동수 및 10 V의 전압에서 수행하였다. 평균 비전기용량은 $75,158 \mu\text{FV/g}$ 이었고, 잔여 전류는 $0.76 \text{ nA}/\mu\text{FV}$ 로 측정되었다.

[0053] 실시예 2

[0054] a) 이산화 니오븀 NbO_y 의 제조

[0055] 사용된 출발 물질은, 300 μm 미만으로 체질한 후 BET (ASTM D 3663)에 따라 측정된 비표면적이 $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 부분 응집된 고순도의 가시적으로 구형인 Nb_2O_5 였다. 이 Nb_2O_5 의 일부를 유동 수소 하에 온도를 60 분에 걸쳐 1000°C 에서 1450°C 로 증가시킨 후 1450°C 에서 200 분 동안 유지하며 조성 $\text{NbO}_{2.02}$ 의 산화물로 환원시켰다. 이산화 물의 비표면적은 $0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고, 레이저 회절 (ASTM B 822)로 측정한 알갱이 크기 분포에서 D10 값은 67 μm , D50 값은 176 μm , D90 값은 284 μm 였다.

[0056] b) 니오븀 금속의 제조

[0057] a)에 의해 얻어진 니오븀 부분을 반응기 내의 와이어 메쉬 상에 배치하고, (이산화 니오븀의 산소 함량을 기준으로) 약 1.2 배의 화학량론적 양의 마그네슘을 도가니 내 메쉬 와이어 하부에 배치하였다. 그 후, 반응기를 900°C 에서 4 시간 동안 아르곤 유동 하에 가열하고, 이 시간 동안 마그네슘을 증발시키고 그 위의 이산화 니오븀을 금속으로 환원시켰다. 냉각 및 패시베이션 후, 형성된 산화 마그네슘을 황산 및 그 후 물로 반복 세척하여 형성된 니오븀 금속으로부터 제거하였다.

[0058] 형성된 니오븀 금속 분말의 1차 알갱이 크기는 0.4 내지 0.6 μm (SEM 영상으로부터 가시적으로 측정), 비표면적은 $3.87 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고, 레이저 회절 (ASTM D 3663, 말베른 매스터사이어)로 측정한 D10 값은 54 μm , D50 값은 161 μm , D90 값은 272 μm 였다.

[0059] c) 아산화 니오븀 NbO_x 의 제조

[0060] 1. 선행 기술에 따른 방법:

[0061] b)에 의해 제조된 니오븀 금속 절반을 a)에 의해 얻어진 Nb_2O_5 와 1:0.95의 중량비로 혼합한 후, 로 내에서 67 mbar의 절대 수소 분압 하에 3 시간 동안 1400°C 로 가열하였다. 그 후, 분말을 300 μm 메쉬 크기의 체로 체질하였다. 이러한 방법으로 얻어진 아산화 니오븀 ("분말 A")는 조성 $\text{NbO}_{1.01}$ 을 가졌고, 1차 알갱이 크기는 0.95 내지 1.1 μm (SEM 영상으로부터 가시적으로 측정)였다. 비표면적은 $1.07 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고, 레이저 회절로 측정한 D10 값은 71 μm , D50 값은 165 μm , D90 값은 263 μm 였다.

[0062] 2. 본 발명에 따른 방법:

[0063] b)에 의해 제조된 니오븀 금속 나머지 절반을 a)에 의해 제조된 $\text{NbO}_{2.02}$ 와 1:1.34의 중량비로 혼합한 후, 로 내에서 67 mbar의 절대 수소 분압 하에 2 시간 동안 1210°C 로 가열하였다. 얻어진 아산화 니오븀 ("분말 B")는 조성 $\text{NbO}_{0.98}$ 을 가졌고, 비표면적은 $1.13 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. SEM 영상으로부터 가시적으로 측정한 1차 알갱이 크기는 평균 1.0 μm 였고, 레이저 회절로 측정한 알갱이 크기 분포에서 D10 값은 62 μm , D50 값은 158 μm , D90 값은 269

μm였다.

[0064] ASTM B 213에 따라 두가지 분말의 유동성을 측정하였다. 그 결과는 하기와 같다.

[0065] 분말 A: 65 s/25 g

[0066] 분말 B: 26 s/25 g

[0067] 따라서, 본 발명의 방법에 의해, 통상적으로 얻어진 생성물에 비해 유동성이 향상된 것을 특징으로 하는 아산화 니오븀이 얻어진다.

발명의 효과

[0068] 본 발명에 따르면, 아산화 니오븀 분말에 향상된 유동성을 제공하고, 고순도의 마그네슘의 소비 및 산화 마그네슘의 생성을 감소시키는 동시에 세척되는 산화 마그네슘에 관련된 소비를 감소시키며, 로의 용량을 현저히 증가시키고, 아산화 니오븀 제조에 요구되는 니오븀 금속의 제조 동안 오염의 위험을 감소시킬 수 있다.