

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C04B 35/20

(45) 공고일자 2000년03월 15일

(11) 등록번호 10-0250024

(24) 등록일자 1999년 12월 29일

(21) 출원번호	10-1993-0009310	(65) 공개번호	특 1993-0023308
(22) 출원일자	1993년 05월 27일	(43) 공개일자	1993년 12월 18일
(30) 우선권 주장	P4217818.5 1992년 05월 29일 독일(DE)		
(73) 특허권자	하.체. 스타르크 게엠베하 운트 코. 카게 칼 하인쯔 슐츠 독일 데-38642 고스라르 임 슐레에게 78-91하.체. 스타르크 게엠베하 운트 코. 카게 페터 켈레르트 독일 데-38642 고스라르 임 슐레에게 78-91		
(72) 발명자	칼하인쯔 라이헤르트 독일연방공화국 데 3343 호른부르크 지펠바흐스트라쎄 30 하랄트 트뢰거 독일연방공화국 데 3380 고스라르 지드레르스트라쎄 1 아		
(74) 대리인	주성민		

심사관 : 반응범

(54) 납 금속 니오베이트의 제조 방법

요약

페로브스카이트 중간체를 대응하는 염 용액으로부터 형성하고, 이를 분리하고, 건조시키고, 500 내지 1000°C의 온도에서 하소시키는 것으로 이루어지는, 일반식 $Pb_3Me(II)Nb_2O_9$ 또는 $Pb_2Me(III)NbO_6$ (여기에서, Me=Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Cu 및(또는) Zn)에 대응하는 페로브스카이트 구조의 고도로 반응성인 순수상 납 금속 니오베이트의 제조 방법이 개시된다.

명세서

[발명의 명칭]

납 금속 니오베이트의 제조 방법

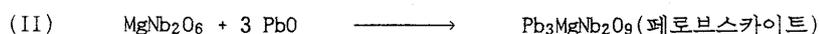
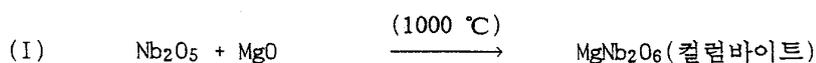
[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 페로브스카이트 중간체를 대응하는 염 용액으로부터 형성하고, 이를 분리하고, 건조시키고, 500 내지 1000°C의 온도에서 하소시키는 것으로 이루어지는, 일반식 $Pb_3Me(II)Nb_2O_9$ 또는 $Pb_2Me(III)NbO_6$ (여기에서, Me=Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Cu 및(또는) Zn)에 대응하는 페로브스카이트 구조의 고도로 반응성인 순수상 납 금속 니오베이트의 제조 방법에 관한 것이다.

강유전체, 예를 들면 PbMg 니오베이트, PbNi 니오베이트 또는 PbZn 니오베이트 등은 이들의 고유전 상수 및 높은 전기 왜곡 계수에 의해서 점점 더 중요한 역할을 담당하게 되었다. 이와 같은 페로브스카이트 구조를 갖는 화합물들은 일반식 $Pb_3Me(II)Nb_2O_9$ 또는 $Pb_2Me(III)NbO_6$ (여기에서, Me=Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Cu, Zn)에 대응한다 [Appl. Phys. Lett., 10 (5) 163-165 (1967) 참조].

제VB족에 속하는 천이 금속과의 착물 강유전성 페로브스카이트의 제조 방법으로서 몇가지 방법이 알려져 있다.

문헌 J. Am. Ceram. Soc. 71(5), C-250-C-251 (1988)에 따르면, 산화물들을 혼합하고, 계속해서 매우 높은 하소 온도에서 고상 반응(solid-state reaction)을 시킨다. 이러한 세라믹 방법에 의해서는 페로브스카이트상을 95% 이상 함유하는 순수상 페로브스카이트를 제조하기가 극히 어렵다. 고상 반응 중에는 안정한 피로클로르(pyrochlore) 상이 불가피하게 발생한다. 문헌 J. Am. Ceram. Soc., 67(5), 311-314 (1984)에 알려진 바와 같이, 예컨대 Nb_2O_5 는 예비 고상 반응에서 MgO와 반응할 수 있으며, 하기 반응식에 따라 PbO와의 후속 반응에서 실질적으로 순수상 페로브스카이트가 얻어진다.



그러나, 컬럼바이트(columbite)를 형성하기 위한 예비 반응에서 1000°C의 고온이 사용되기 때문에, 전술한 혼합 산화물로부터 단지 적당한 반응성을 갖는 Mg 니오베이트가 얻어지므로, PbO와의 후속 반응은 비교적 고온에서 성공적으로 수행될 수 있다. 최종 제조 단계에서, 페로브스카이트는 약 1200°C의 온도에서

단지 하소될 수 있다.

습식 화학법은 착물 페로브스카이트의 제조에 보다 유리한 방법임이 입증되었다. 따라서, 문헌 J. Am. Ceram. Soc. 72(8), 1333-1337 (1989)은 알콕시드 혼합물의 가수분해를 기재하고 있는 반면, 유럽 특허 제294,991호는 알코올성 옥살산 용액으로부터의 공침전을 기재하고 있다. H_2O_2 및 시트르산의 첨가에 의해 $NbCl_5$ 또는 $Nb(OR)_5$ 및 금속염으로부터 생성된 겔을 하소시키는 방법은 문헌 Advances in Ceramics, Vol. 21, 91-98 (1987)에 알려져 있다. 이 공침전법은 일반적으로 낮은 온도에서도 반응하여 대응하는 순수상 페로브스카이트를 형성하는 고반응성 중간 생성물을 제공한다. 그에 따라 이들 미세 분말의 소결 성질도 양호하다. 그러나, 이러한 습식 화학법은 지금까지 극히 비경제적인 방법이었다. 따라서, 알콕시드법은 출발 물질의 제조 및 취급이 어렵다는 단점이 있다.

옥살레이트법에 있어서는 모든 성분들을 공침전시키는 것이 불가능한 데, 그 이유는 알코올/물 혼합물 중에서 금속 옥살레이트의 용해도의 현저한 차이로 인한 문제가 발생하기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 이 방법에서는 양호한 소결 성질을 갖는 미립(微粒) 분말이 얻어진다. 이 옥살레이트법의 가장 중대한 단점은 모든 성분들을 정량적으로 침전시키기 위해서는 매우 다량의 알코올이 요구된다는 점이다. 또다른 단점은 니오븀 옥살레이트의 용해도가 낮다는 점이다. 전술한 공지 방법들은 세라믹법에서와 마찬가지로 하소 및 소결 온도가 매우 높거나 또는 습식 화학법의 경우에서와 같이 상당히 복잡하고 많은 비용이 소요된다는 단점이 있다. 이와 같은 단점이 다음의 시트레이트법에도 적용된다. 이 방법의 공지 출발 물질은 대응하는 금속염 및 니오븀 클로라이드 또는 니오븀 알콕시드이다. 단지 수용성 니오븀 퍼옥소 착물을 형성하기 위하여 과산화수소 및 시트르산이 첨가되며, 모든 성분들로부터 수용성 겔을 제조할 수 있다. 그러나, 이 방법에서는 형성된 금속 착물(금속/시트레이트 착물 및 니오븀/퍼옥소시트레이트 착물)이 대단히 안정하기 때문에 공침전이 불가능하다. 따라서, 이 착물들은 과량의 암모니아 존재하에서도 분해하지 않는다. 수용성 Me 시트레이트착물(예를 들면, Me=Pb, Mg, Fe, Ni, Co, Mn, Nb, Ta, Zn, Cd 시트레이트인 경우) 중 일부는 암모니아가 첨가될 때 대응하는 수산화물이 침전되지 않을 정도로 안정하다. 금속 시트레이트의 2원 혼합물(Pb-Nb, Me-Nb)은 개개의 성분들과 극히 동일한 방식으로 거동한다.

따라서, 본 발명의 주목적은 선행 기술의 단점을 갖지 않는 페로브스카이트의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은, 시트레이트 형태로 사용되어 암모니아와 반응하는 대응하는 금속염 용액으로부터 페로브스카이트 중간체를 얻고, 이를 분리하고, 건조시키고, 500 내지 1000°C의 온도에서 하소시키는 것으로 이루어진, 일반식 $Pb_3Me(II)Nb_2O_9$ 또는 $Pb_2Me(III)NbO_6$ 에 대응하는 페로브스카이트 구조의 고도로 반응성인 순수상 납 금속 니오베이트의 제조 방법에 의해 선행 기술의 문제점들을 해결할 수 있음을 발견하였다.

이 방법은 본 발명의 주제이다. 시트레이트 용액을 제조하기 위해서는 대응하는 금속 화합물, 더욱 구체적으로는 수산화물, 탄산염 및(또는) 질산염을 시트르산과 함께 사용하는 것이 유리하다. 맑은 용액을 얻기 위해서는 질산을 소량 첨가하는 것이 유리할 수 있다.

특히, 니오븀 성분이 시트르산 중에 용해된 수산화니오븀 또는 니오브산 형태로 금속 시트레이트 용액에 도입될 때에 좋은 결과가 얻어진다.

본 발명에 따라 얻어진 금속 시트르산 용액은 다음의 두 가지 방법으로 더 처리하는 것이 유리할 수 있다. 용액의 pH값이 2 내지 5가 되도록 암모니아의 양을 측정하면, 페로브스카이트 중간체는 고체로서 침전된다. 이어서, 이 고체를 통상의 방법으로 분리하여 건조, 하소시켜서 목적 생성물을 얻을 수 있다. 특히 놀라운 사실은 침전이 3원 이상의 혼합물로만 일어난다는 점이다. 성분들의 90% 이상이 $pH \leq 6$ 의 비교적 묽은 용액(1몰 농도)에서도 침전될 수 있으며, 하소에 의해 페로브스카이트로 전환될 수 있다.

pH값이 6을 초과해서 증가하면, 침전물을 전부 재용해시킨다.

본 발명에 따른 방법의 또다른 실시태양에 있어서, 페로브스카이트 중간체는 6 이상의 pH값에서 금속 시트레이트 용액의 농축에 의해 겔 형태로 얻어진다.

이 겔은 물로부터 유리되어 하소될 수 있으며, 특히 유리한 태양에 있어서는, 유기 용매, 더욱 구체적으로 알코올 및(또는) 케톤의 첨가로 겔의 결정화에 의해 이루어진다.

출발 물질이 비교적 저렴하고 그의 취급이 훨씬 더 용이하다는 사실로 인하여, 본 발명에 따른 방법은 알콕시드법보다 더욱 경제적인 방법이다. 이 시트레이트 방법은 매우 낮은 온도에서도 반응할 수 있는 고도로 반응성인 중간체를 제공한다.

따라서, 피로클로르상은 단지 300°C에서 침전 중간체로부터 얻어진다. 이 피로클로르는 단지 500°C에서 페로브스카이트로 변한다. 700°C에서 4시간의 하소 시간으로도 페로브스카이트 함유율은 85%를 초과한다.

하소 온도는 하소시키고자 하는 페로브스카이트에 따라 달라진다. 그러나, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어진 중간체의 고반응성 때문에, 하소 온도는 세라믹법에서보다도 현저하게 낮아진다. 특히 유리한 태양에 있어서, 하소는 30분 내지 4시간에 걸쳐 수행된다.

대부분의 금속 시트레이트(Zn, Co, Mg, Ni, Fe 등)은 물 중에서 용해하기 때문에, 본 방법에서는 다성분 화합물을 제조하는 것도 가능하다. 특히 바람직한 금속(Me)은 마그네슘, 니켈, 철 및(또는) 아연이다.

이하의 실시예는 본 발명을 한정함이 없이 설명하기 위한 것이다.

이하의 실시예에서 출발 물질로 사용된 니오븀 시트레이트는 다음과 같이 제조하였다.

필터 습성(filter-moist) 수산화니오븀(25.45% Nb) 4066g을 시트르산 4680g과 혼합하였다. 소량의 암모니아 용액을 첨가하고, 70°C에서 수시간 교반하여 맑은 용액을 형성하였다. 이 용액의 pH는 0.1이었고, 밀도는 1.42 g/cm^3 이었다.

[실시예 1]

니오븀 시트레이트 용액(165g Nb_2O_5/l) 50ml를 마그네슘 히드록사이드 카르보네이트 2.85g과 혼합하였다. 마그네슘 성분을 완전히 용해시킨 후, 납(II) 히드록사이드 카르보네이트 24.2g을 첨가하였다. 납 화합물이 완전히 용해하지 않았기 때문에, 약 12ml의 진한 염산(65%)을 현탁액에 첨가하였다. NH_4OH (25% 수용액)를 첨가하여, 맑은 용액의 pH값을 5로 조절하였다. NH_4OH 를 단지 1ml 첨가한 후에 침전이 일어났다. 백색 침전물을 여과하고, 건조시킨 후, 850°C에서 하소시켰다. 수율은 90% 이상이었다. 형성된 페로브스카이트는 피로클로르를 5% 미만으로 함유하였다.

[실시예 2]

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 47.5g 및 $Pb(NO_3)_2$ 76.7g을 니오븀 시트레이트 용액(154g Nb_2O_5/l) 100ml에 첨가하였다. 이 혼합물을 약 150ml의 H_2O 로 희석시켜서 맑은 용액을 얻었다. 이 용액에 암모니아(25% 수용액)를 첨가하여 pH 4.5의 용액으로 농축시킨 후, 침전이 일어났다.

생성물을 여별하고, 건조시킨 다음, 850°C에서 1시간 동안 하소시켰다. 피로클로르를 2% 미만으로 함유한 페로브스카이트가 얻어졌다.

[실시예 3]

마그네슘 히드록사이드 카르보네이트 5.6g을 니오븀 시트레이트 용액(161g Nb_2O_5/l) 100ml에 첨가하였다. 마그네슘 성분을 완전히 용해시킨 후, 납(II)히드록사이드 카르보네이트 47.06g을 첨가하였다. 비교적 장시간이 지난 후에도 납 화합물이 완전히 용해되지 않았기 때문에, 진한 질산(65%) 24ml를 현탁액에 첨가하였다. 암모니아(25% 수용액) 약 70ml를 사용해서 맑은 용액의 pH를 7로 조절하였다.

이 용액을 투명한 겔이 얻어질 때까지 가열하여 농축시켰다. 이 겔을 110내지 150°C에서 건조시킨 후, 850°C에서 2시간 동안 하소시켰다. 피로클로르를 2% 미만으로 함유한 페로브스카이트가 얻어졌다.

[실시예 4]

실시예 3에 기재한 바와 같이 얻어진 겔에 메탄올을 첨가하고, 계속해서 교반하였다. 알코올 200ml를 첨가한 후 곧 바로 결정화가 일어났다. 겔이 완전히 결정화된 후, 여과하고, 건조시키고, 이어서 850°C에서 4시간 동안 하소시켰다. 역시, 피로클로르를 2% 미만으로 함유한 페로브스카이트가 얻어졌다.

(수율 > 99%).

[실시예 5]

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 47.5g 및 $Pb(NO_3)_2$ 76.7g을 니오븀 시트레이트 용액(154g Nb_2O_5/l) 100ml에 첨가하였다. 이 혼합물을 물 약 150ml로 희석시켜서 맑은 용액을 얻었다. 암모니아(25% 수용액)를 사용하여 용액의 pH를 약 7로 조절한 다음, 투명한 겔이 얻어질때까지 농축시켰다. 이 겔을 110 내지 150°C에서 건조시킨 후, 850°C에서 1시간 동안 하소시켰다. 피로클로르를 2% 미만으로 함유한 페로브스카이트가 얻어졌다.

[실시예 6]

실시예 5에 기재한 바와 같이 얻어진 겔을 메탄올 200ml로 결정화시키고, 완전히 결정화되었을 때 여과하였다. 이 결정을 110 내지 150°C에서 건조시키고, 이어서 850°C에서 2시간 동안 하소시켰다. 수율은 99%를 초과하였다. 얻어진 페로브스카이트는 피로클로르를 단지 약 1.6% 함유하였다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

페로브스카이트 중간체를 대응하는 염 용액으로부터 얻고, 이를 분리시키고, 건조시키고, 500 내지 1000°C의 온도에서 하소시키는 것으로 이루어지며, 금속염 용액을 시트레이트의 형태로 사용하여 암모니아와 반응시켜서 5% 이하의 피로클로르 함량을 갖는 니오베이트를 얻고, 이 니오베이트를 분리시키는 것을 특징으로 하는, 일반식 $Pb_3Me(II)Nb_2O_9$ 또는 $Pb_2Me(III)NbO_6$ (여기에서, $Me=Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Cu$ 및(또는) Zn)에 대응하는 페로브스카이트 구조의 고도로 반응성인 순수상 납 금속 니오베이트의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, Nb 성분이 시트르산 중에 용해된 수산화니오븀 또는 니오브산 형태로 금속 시트레이트 용액에 도입되는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 하소가 30분 내지 4시간 동안 수행되는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 하소가 30분 내지 4시간 동안 수행되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 금속(Me)이 Mg, Ni, Fe 및(또는) Zn인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 페로브스카이트 중간체가 2 내지 5의 범위의 pH 값에서 고체로서 얻어지는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 페로브스카이트 중간체가 약 6이상의 pH 값에서 금속 시트레이트 용액의 농축에 의해 겔 형태로 얻어지는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 겔이 1종 이상의 유기 용매의 첨가로 결정화되는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 첨가 유기 용매로서 알코올 및(또는) 케톤이 사용되는 방법.

청구항 10

(a) 니오븀, 납 및, Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Cu 및 Zn으로 이루어지는 군에서 선택된 금속을 포함하는 3원 이상의 용질 혼합물의 염의 시트레이트 용액을 형성하고,

(b) 이 용액의 pH를 상승시켜 페로브스카이트 전구물질을 제조하고,

(c) 이 전구물질로부터 용액을 분리시키고,

(d) 전구물질을 건조 및 가열하고, 500-1000°C에서 30분 내지 4시간 동안 하소시켜 5% 이하의 피로클로르 함량을 갖는 고도의 순수상 니오베이트를 제조하는 단계들로 이루어지는, 페로브스카이트 구조의 고도로 반응성인 순수상 납 금속 니오베이트의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 시트레이트 용액을 암모니아와 반응시켜 시트레이트 용액의 pH를 조절하고 니오베이트를 얻는 것인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, Nb 성분을 시트르산 중에 용해된 수산화니오븀 또는 니오브산 형태로 금속 시트레이트 용액에 도입시키는 것인 방법.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 금속이 Mg, Ni, Fe 및(또는) Zn인 방법.

청구항 14

제10항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 페로브스카이트 전구물질이 2 내지 5의 범위의 pH 값에서 고체로서 얻어지는 것인 방법.

청구항 15

제10항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 페로브스카이트 전구물질이 약 6 이상의 pH 값에서 금속 시트레이트 용액의 농축에 의해 겔 형태로 얻어지는 것인 방법.