

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年6月16日(16.06.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/070908 A1

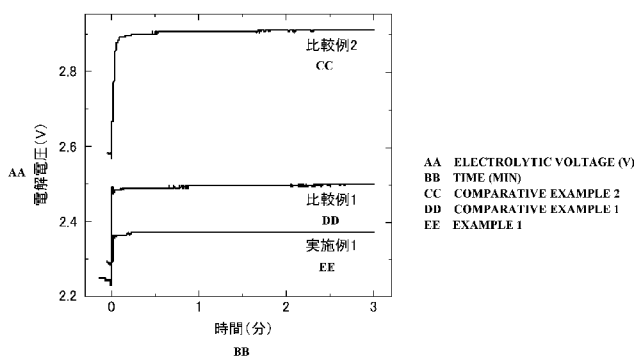
- (51) 国際特許分類:
C25C 7/02 (2006.01) C25C 1/12 (2006.01)
C25C 1/08 (2006.01) C25C 1/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/070809
- (22) 国際出願日: 2010年11月22日(22.11.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-278607 2009年12月8日(08.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人同志社(THE DOSHISHA) [JP/JP]; 〒6028580 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 盛満 正嗣 (MORIMITSU, Masatsugu) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人みのり特許事務所 (MINORI Patent Profession Corporation); 〒6040835 京都府京都市中京区御池通高倉西入高宮町200番地 千代田生命京都御池ビル8階 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: METAL ELECTROWINNING SYSTEM, AND ELECTROWINING METHOD USING THE SYSTEM

(54) 発明の名称: 金属の電解採取システム、および該システムを用いた電解採取方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are an electrowinning system wherein the accumulation of a side reaction product on an anode and the increase of electrolytic voltage caused thereby can be suppressed, and an electrowinning method using the system. Specifically provided is an electrowinning system for depositing a desired metal on a cathode by passing a predetermined electrolytic current between an anode and the cathode which are disposed in an electrolyte. Said system is characterized in that the electrolyte is a sulfuric acid-based or chloride-based solution containing ions of the desired metal, and the anode is configured by forming a catalytic layer containing amorphous iridium oxide or amorphous ruthenium oxide on a conductive base.

(57) 要約: 本発明は、陽極上への副反応生成物の蓄積と、それに起因する電解電圧の上昇を抑制することができる電解採取システム、およびこのシステムを用いた電解採取方法を提供することを課題としている。この課題を解決するために、本発明に係る電解採取システムは、電解液中に配置された陽極と陰極との間に所定の電解電流を流して、該陰極上に所望の金属を析出させる電解採取システムであって、電解液は、上記所望の金属のイオンを含む硫酸系または塩化物系の水溶液であり、陽極は、非晶質の酸化イリジウムまたは非晶質の酸化ルテニウムを含む触媒層を導電性基体上に形成したものであることを特徴としている。

WO 2011/070908 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：

金属の電解採取システム、および該システムを用いた電解採取方法

技術分野

[0001] 本発明は、電解によって電解液から所望の金属を採取する電解採取システム、および電解によって電解液から所望の金属を採取する電解採取方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、金属の電解採取は、採取したい金属のイオンを含む水溶液（以下、電解液という）に陽極と陰極とを浸漬させて通電し、陰極上に当該金属を析出させることにより行われている。陽極としては、鉛または鉛合金からなるものが多用されている。また、電解液としては、硫酸系、塩化物系等の各種の電解液が使用されている。

[0003] 例えば、亜鉛を電解採取する場合は、亜鉛鉱から抽出した亜鉛イオンを含む硫酸系の電解液が使用される。この亜鉛の電解採取では、陰極上に亜鉛が析出するとともに、陽極上で主反応として酸素が発生する。また、陽極上では、亜鉛イオンの抽出工程などにおいて電解液中に混入した+2価のマンガンイオンの酸化も生じ、陽極上にはオキシ水酸化マンガン ($MnOOH$)、さらには二酸化マンガン (MnO_2) などのマンガン化合物が析出する。マンガン化合物は酸素発生に対する触媒性が極めて低く、導電性も低いため、酸素発生電位を増加させ、その結果電解電圧が上昇する原因となる。また、鉛または鉛合金電極を陽極に用いる場合、電極の耐久性を高める目的で電解液に+2価のコバルトイオンが加えられている場合もある。このとき陽極上では副反応として+2価のコバルトイオンの酸化も生じ、これによって生成する+3価のコバルトイオンは電極と反応して化合物を生成する。このような化合物は、電解を長時間行くと、スラッジとなって電解液に沈殿する。そして、この沈殿物の一部は電解液中に溶解して、鉛イオンやコバルトイオンが

溶け出し、陰極に生成する亜鉛に混入して亜鉛金属の純度を低下させる要因になる。

[0004] コバルトおよびニッケルの電解採取においても、同様に、硫酸系の電解液が使用される。この場合も、陰極上にコバルトまたはニッケルが析出するとともに、陽極上では酸素発生が主反応として生じるが、電解液中に不純物として存在する+2価のマンガンイオンが上記に述べたような副反応を起こして、電解電圧が増加する原因となる。また、コバルトの電解採取では、電解液中に+2価のコバルトイオンが存在し、陰極ではこれが還元されてコバルト金属が析出するが、陽極では酸素発生とともに+2価のコバルトイオンが酸化されて、オキシ水酸化コバルト (CoOOH) が生じる。このオキシ水酸化コバルトは酸素発生に対する触媒性が極めて低く、導電性も低いため、マンガン化合物と同様に電解電圧を上昇させる原因となる。

[0005] また、コバルトおよびニッケルの電解採取では、塩化物系の電解液が使用される場合もある。例えば、コバルトの電解採取では、コバルト含有鉱から抽出した+2価のコバルトイオンを含む塩酸酸性の電解液が使用される。この電解液を用いた場合、陰極上ではコバルトが析出し、陽極上では主反応として塩素が発生する。しかし、陽極上では、副反応として電解液に含まれている+2価のコバルトイオンが酸化されてオキシ水酸化コバルトが析出し、上記と同様に電解電圧を上昇させる原因となる。また、塩化物系電解液を使用したニッケルの電解採取において、電解液中に+2価のマンガンイオンが存在すると、前述のように陽極上にオキシ水酸化マンガンや二酸化マンガンを析出して、電解電圧を上昇させる原因となる。

[0006] 上記のように、亜鉛、コバルト、ニッケルの電解採取では、陽極の主反応は酸素発生または塩素発生であり、酸素発生を主反応とする場合には、鉛または鉛合金からなる陽極がよく用いられる。鉛または鉛合金からなる電極は低コストであるというメリットがあるが、酸素発生の過電圧が大きいため電解電圧が高く、また上記のように電解液中に鉛イオンが溶出することで陰極上に析出する金属の純度が低下することが問題であった。また、塩素発生に

対しては触媒性が低く、酸素発生よりもさらに過電圧が高い点で好ましいものではなかった。そこで、このような問題を克服する陽極として、近年では、チタン等の導電性基体を貴金属または貴金属酸化物を含む触媒層で被覆した不溶性電極が使用されるようになってきている。例えば、特許文献1には、酸化イリジウムを含有する活性コーティングを被覆してなる不溶性電極を使用して、銅を電解採取する方法が従来技術として開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-162050号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1に記載の陽極を使用した電解採取では、上記鉛イオンの溶出に起因する問題はない。また、電解電圧が大きい問題も、ある程度は解決することが可能である。しかしながら、この陽極を使用しても、陽極上に副反応によって絶縁性の副反応生成物が析出することによる各種の問題を解決することはできなかった。

[0009] 以下に、この問題を亜鉛の電解採取およびニッケルの電解採取を例に挙げて説明する。すなわち、硫酸系の電解液を使用した亜鉛の電解採取またはニッケルの電解採取において、従来の不溶性電極を陽極に用いた場合には、やはり陽極上で酸素発生よりも先に+2価から+3価のマンガンイオンへの酸化反応が生じ、+3価のマンガンイオンは水と反応して不溶性のオキシ水酸化マンガンとなって、陽極上に析出・蓄積する。オキシ水酸化マンガンはさらに酸化されて二酸化マンガンとして析出・蓄積する場合もある。

[0010] 蓄積したこれらのマンガン化合物は、不溶性電極の触媒層のような酸素発生に対する触媒性は有していない。また、オキシ水酸化マンガンは導電性が極めて低く、絶縁性であるため、電解液と陽極との界面で生じなければならない電子の授受を阻害する。このため、陽極上にマンガン化合物が蓄積する

と、不溶性電極が有する触媒性が阻害され、酸素発生電位が上昇し、電解電圧が高くなる。すなわち、特許文献1に記載されているような従来の不溶性電極を使用した電解採取では、

(1) 電解初期には電解電圧を下げるができるが、マンガン化合物が蓄積するにつれて電解電圧が高くなり、結局、電解時に消費される電力が大きくなってしまい、
という問題があった。

[0011] この他、陽極上にマンガン化合物が蓄積することに起因して、従来の電解採取では、

(2) 陽極上での電流分布が不均一となり、陰極上での金属の析出が不均一となる、

(3) 陰極上でデンドライト成長した金属が陽極に到達し、陽極と陰極とがショートする、

(4) 上記ショートの問題を回避するために陽極と陰極との極間距離を長くする必要があるので、電解液のオーム損により電解電圧が高くなる、
といった問題があった。

また、上記の問題を回避するべく、陽極からマンガン化合物を除去する作業を行うと、

(5) その間は電解を休止しなければならず、連続的な電解を行うことができない、

(6) マンガン化合物を除去する際に触媒層が損傷し、不溶性電極の耐久性が低下する、

といった問題があった。

[0012] 一方、塩化物系の電解液を使用した従来のコバルトの電解採取についても、やはり不溶性電極上で絶縁性のオキシ水酸化コバルトが連続的に析出・蓄積することにより、上記(1)～(6)におけるマンガン化合物と同じ問題を生じていた。

さらに、従来のコバルトの電解採取では、

(7) 本来陰極で還元されるべき+2価のコバルトイオンが、オキシ水酸化コバルトを生成するために陽極付近で消費されてしまう、

(8) 陽極に設置されたアノードバッグの外側までオキシ水酸化コバルトが成長し、アノードバッグの外側で塩素が発生して、電解採取を行う環境中に人体に有害な塩素が放出される、
といった問題も発生していた。

[0013] 本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、従来の鉛または鉛合金電極や不溶性電極を陽極に用いる電解採取に対して、電解電圧を低下させることが可能で、かつ陽極上への副反応生成物の析出および蓄積と、それに起因する電解電圧の上昇を抑制することができる電解採取システム、および従来の鉛または鉛合金電極や不溶性電極を陽極に用いる電解採取に対して、電解電圧を低下させることが可能で、かつ陽極上への副反応生成物の析出および蓄積と、それに起因する電解電圧の上昇を抑制することができる電解採取方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本願発明者は、上記の課題を解決するために種々検討した結果、硫酸系の電解液を使用した電解採取については非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を導電性基体上に形成した電極を陽極とし、塩化物系の電解液を使用した電解採取については非晶質の酸化イリジウムまたは非晶質の酸化ルテニウムを含む触媒層を導電性基体上に形成した電極を陽極とすれば上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0015] すなわち、上記課題を解決するための本発明に係る第1の電解採取システムは、電解液中に配置された陽極と陰極との間に所定の電解電流を流して、該陰極上に所望の金属を析出させるものであって、前記電解液は、前記金属のイオンを含む硫酸系または塩化物系の水溶液であり、前記陽極は、非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を導電性基体上に形成したものであることを特徴とする。

[0016] ここで、導電性基体としては、チタン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ

等のバルブ金属や、チタン-タンタル、チタン-ニオブ、チタン-パラジウム、チタン-タンタル-ニオブ等のバルブ金属を主体とする合金、または導電性ダイヤモンド（例えば、ホウ素をドーピングしたダイヤモンド）が好ましい。また、その形状は、板状、網状、棒状、シート状、管状、線状、多孔板状や真球状の金属粒子を結合させた三次元多孔体等の種々の形状とすることができる。導電性基体としては、上記のもの他、上記のバルブ金属、合金、導電性ダイヤモンドを鉄、ニッケル等のバルブ金属以外の金属または導電性セラミックス表面に被覆させたものを使用してもよい。

[0017] 触媒層における非晶質の酸化イリジウムは、結晶質のものよりも実質的な反応表面積（有効表面積）が大きい。このため、触媒層に非晶質の酸化イリジウムを含めると、酸素発生に対する触媒能が高い陽極、すなわち酸素発生電位が低く、酸素発生を促進させることができる陽極が得られる。また、酸素発生はプロトン（ H^+ ）の生成を伴うため、酸素発生が促進されると陽極表面の電解液はプロトン濃度が高くなる。

[0018] 硫酸系の電解液を使用する場合、陽極における主反応は酸素発生である。そして、この酸素発生は非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層によって促進されるので、当然ながら陽極表面のプロトン濃度は高くなる。一方、塩化物系の電解液を使用する場合、通常、陽極における主反応はプロトンの生成を伴わない塩素発生であるが、非晶質の酸化イリジウムは酸素発生に対して極めて高い触媒能を有するので、主反応である塩素発生と同時に酸素発生も起こる。したがって、塩化物系の電解液を使用する場合であっても、硫酸系の電解液を使用する場合であっても、陽極表面のプロトン濃度は高くなる。

[0019] 一方、電解液中に+2価のマンガンイオンが存在する場合、前述の通り、陽極では+2価のマンガンイオンが酸化されてオキシ水酸化マンガンとなり、さらに酸化されると二酸化マンガンとなる。ただし、酸素発生が促進される場合には、酸素発生電位が低いため、二酸化マンガンの生成は抑制される。また、オキシ水酸化マンガンと二酸化マンガンの生成はいずれもプロトンの生成を伴い、特に+3価のマンガンイオンからオキシ水酸化マンガンと

ロトンが生成される反応は、この反応が行われる電解液中のpHが高い（プロトン濃度が低い）と促進され、pHが低い（プロトン濃度が高い）と抑制される。

[0020] ここで、一定の電解電流で電解採取を行う場合、電解電流は、陽極上で同時に進行する酸素発生とマンガン化合物の生成（副反応）に消費される。また、非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層が形成された陽極を使用すると酸素発生が促進されるため、本発明に係る第1の電解採取システムでは、酸素発生に消費される電解電流の比率が高くなるとともに、陽極表面のプロトン濃度が高くなる。その結果、副反応であるマンガン化合物の生成が抑制され、陽極上へのマンガン化合物（副反応生成物）の析出・蓄積が抑制される。

[0021] 以上のように、本発明に係る第1の電解採取システムによれば、まず第1に、酸素発生に対して高い触媒能を有する非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を形成したことにより、酸素発生電位が低下し、電解電圧を低減することができる。そして第2に、酸素発生が促進されることに伴って副反応としてのマンガン化合物の生成および陽極上への蓄積が抑制されるので、長期間に亘って電解採取を続けた場合の電解電圧の上昇を抑制することができる。

[0022] また、上記第1の電解採取システムにおける前記触媒層は、さらに非晶質の酸化タンタルを含んでいることが好ましい。

[0023] 非晶質の酸化イリジウムと非晶質の酸化タンタルを含む触媒層では、非晶質の酸化タンタルによって酸化イリジウムの非晶質化を促進されて酸素発生電位をさらに低くすることができるとともに、酸化タンタルのバインダー的な作用により触媒層の緻密性が向上することで耐久性を高めることができる。なお、触媒層中の金属元素については、酸化イリジウムが金属換算で45～99原子%、特に50～95原子%であり、酸化タンタルが金属換算で55～1原子%、特に50～5原子%であることが好ましい。

[0024] また、上記課題を解決するための本発明に係る第2の電解採取システムは、電解液中に配置された陽極と陰極との間に所定の電解電流を流して、該陰極上に所望の金属を析出させるものであって、前記電解液は、前記金属のイ

オンを含む塩化物系の水溶液であり、前記陽極は、非晶質の酸化ルテニウムを含む触媒層を導電性基体上に形成したものであることを特徴とする。

[0025] 第2の電解採取システムにおいても、上記第1の電解採取システムにおける導電性基体を使用することができる。

[0026] 触媒層における非晶質の酸化ルテニウムは、結晶質のものよりも塩素発生に対する触媒能が高い。このため、触媒層に非晶質の酸化ルテニウムを含めることで、塩素発生電位が低く、塩素発生を促進させることができる陽極が得られる。

[0027] ここで、塩化物系の電解液を使用して一定の電解電流で電解採取を行う場合、電解電流は、陽極上で同時に進行する塩素発生と副反応生成物の生成に消費される。また、非晶質の酸化ルテニウムを含む触媒層が形成された陽極を使用すると塩素発生が促進されるため、本発明に係る第2の電解採取システムでは、塩素発生のために消費される電解電流の比率が高くなり、相対的に副反応生成物の生成が抑制される。例えば、コバルトの電解採取では、副反応生成物であるオキシ水酸化コバルトの生成および陽極上への蓄積が抑制され、ニッケルの電解採取では、副反応生成物であるオキシ水酸化マンガンや二酸化マンガンの生成および陽極上への蓄積が抑制される。

[0028] 以上のように、本発明に係る第2の電解採取システムによれば、まず第1に、塩素発生に対して高い触媒能を有する非晶質の酸化ルテニウムを含む触媒層を形成したことにより、塩素発生電位が低下し、電解電圧を低減することができる。そして第2に、塩素発生が促進されることに伴って副反応生成物の生成および陽極上への蓄積が抑制されるので、長期間に亘って電解採取を続けた場合の電解電圧の上昇を抑制することができる。なお、非晶質の酸化ルテニウムを含む触媒層を形成した陽極を使用して硫酸系電解液の電解を行うこともできるが、耐久性の観点から、硫酸系電解液の場合は非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を形成した陽極を使用することが好ましい。

[0029] また、上記第2の電解採取システムにおける前記触媒層の前記非晶質の酸化ルテニウムは、非晶質の酸化ルテニウムと酸化チタンの複合酸化物である

ことが好ましい。

[0030] 非晶質の酸化ルテニウムと酸化チタンの複合酸化物とすることで、酸化ルテニウムの非晶質化が促進されて塩素発生電位をさらに低くすることができるとともに、複合酸化物としてルテニウムとチタンが固溶することによるバインダー的な作用により触媒層の消耗、剥離、脱落、クラックが抑制され、耐久性を高めることができる。なお、触媒層中の金属元素については、酸化ルテニウムが金属換算で10～90原子%、特に25～35原子%であり、酸化チタンが金属換算で90～10原子%、特に75～65原子%であることが好ましい。

[0031] また、上記第1および第2の電解採取システムにおいて、前記陽極の前記導電性基体と前記触媒層との間には、タンタルまたはタンタルの合金からなる中間層を形成することができる。

[0032] 中間層を形成すれば、触媒層を浸透してきた酸性の電解液による導電性基体の酸化、腐食を防止して、陽極の耐久性を向上させることができる。中間層は、電解電流の電流密度を0.1 A/cm²程度にまで高めた電解採取を長期間に亘って行う場合に特に有益である。なお、中間層の形成方法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法、電気めっき法等を使用することができる。

[0033] 上記第1および第2の電解採取システムでは、亜鉛、ニッケル、またはコバルトの電解採取を対象として述べたが、上記に述べたような副反応生成物の生成・蓄積が問題となる場合には、亜鉛、ニッケル、またはコバルト以外の電解採取についても、電解電圧の低減と副反応生成物の生成・蓄積の抑制に関する作用・効果が期待できる。

[0034] また、上記課題を解決するための本発明に係る電解採取方法は、上記いずれかの電解採取システムを用いて所望の金属を採取することを特徴とする。

発明の効果

[0035] 本発明によれば、陽極上への副反応生成物の蓄積と、それに起因する電解電圧の上昇を抑制することができる電解採取システム、およびこのシステム

を用いた電解採取方法を提供することができる。

- [0036] もちろん、本発明に係る電解採取システムおよび電解採取方法によれば、陽極上への副反応生成物の蓄積を抑制することができるので、上記（１）の問題を解消するのみならず、上記（２）～（８）の問題についても解消することができる。

図面の簡単な説明

- [0037] [図1]実施例１、比較例１、比較例２に係る電解採取システムを用いて亜鉛の電解採取を行った際の電解電圧のグラフである。

発明を実施するための形態

- [0038] 以下、本発明を実施例、比較例を用いて詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

- [0039] [硫酸系電解液を使用した亜鉛の電解採取]

（実施例１）

実施例１では、亜鉛イオンを含む硫酸系電解液と、導電性基体上に非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を形成した陽極と、陽極とともに電解液中に配置された陰極とからなる、本発明に係る第１の電解採取システムを用いて亜鉛の電解採取を行った。

- [0040] 陽極の作製においては、まず、市販のチタン板（長さ５ｃｍ、幅１ｃｍ、厚さ１ｍｍ）を１０％のシュウ酸溶液中に９０℃で６０分間浸漬してエッチング処理を行った後、水洗し、乾燥した。次に、６vol％の濃塩酸を含むブタノール（ $n-C_4H_9OH$ ）溶液に、イリジウムとタンタルのモル比が８０：２０でイリジウムとタンタルの合計が金属換算で７０mg/mLとなるように塩化イリジウム酸六水和物（ $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$ ）と塩化タンタル（ $TaCl_5$ ）を添加した塗布液を調製した。この塗布液を上記乾燥後のチタン板に塗布し、１２０℃で１０分間乾燥し、次いで３６０℃に保持した電気炉内で２０分間熱分解した。この塗布、乾燥、熱分解を計５回繰り返し行い、導電性基体であるチタン板上に触媒層を形成した陽極を作製した。

- [0041] この陽極をX線回折法により構造解析したところ、X線回折像には IrO_2

に相当する回折ピークは認められず、また Ta_2O_5 に相当する回折ピークも認められなかった。すなわち、この陽極の触媒層は、非晶質の酸化イリジウムと非晶質の酸化タンタルからなるものであった。

[0042] 陰極に亜鉛板（ $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ ）、電解液に 0.8 mol/L の $ZnSO_4$ を蒸留水に溶解して硫酸で pH を -1.1 に調整した硫酸系電解液を使用した。また、陽極はポリテトラフルオロエチレン製ホルダーに埋設することにより、電解液に接触する電極面積を 1 cm^2 に規制した。

[0043] 上記の陽極と陰極を、所定の極間距離をおいて電解液中に対向配置した。そして、陽極と陰極との間に、陽極の電極面積基準で電流密度 10 mA/cm^2 、 50 mA/cm^2 、 100 mA/cm^2 の電解電流を流して亜鉛の電解採取を行いながら、陽極－陰極間の端子間電圧（電解電圧）を測定した。

[0044] （比較例 1）

比較例 1 では、触媒層を形成する際の熱分解温度を 360°C から 470°C に変えた以外は実施例 1 と同じ構成の電解採取システムを用いて、実施例 1 と同じ条件で亜鉛の電解採取を行った。

[0045] 比較例 1 に係る陽極を X 線回折法により構造解析したところ、 IrO_2 に相当するシャープな回折ピークが認められたが、 Ta_2O_5 に相当する回折ピークは認められなかった。すなわち、この陽極の触媒層は、結晶質の酸化イリジウムと非晶質の酸化タンタルからなるものであった。

[0046] （比較例 2）

比較例 2 では、市販の $Pb-Sb$ （ Sb 5%）合金電極を陽極とした以外は実施例 1 と同じ構成の電解採取システムを用いて、実施例 1 と同じ条件で亜鉛の電解採取を行った。

[0047] 実施例 1、比較例 1 および比較例 2 に係る電解採取システムを使用し、電解液の温度を 30°C にして亜鉛の電解採取を行うと、電解電圧はそれぞれ図 1 のようになった。また、電解開始 3 分後の電解電圧は、表 1 のようになった。

[表1]

電解電流密度	電解電圧			電解電圧の差(改善度)	
	実施例1	比較例1	比較例2	比較例1-実施例1	比較例2-実施例1
10mA/cm ²	2.37V	2.49V	2.91V	0.12V	0.54V
50mA/cm ²	2.49V	2.67V	3.07V	0.18V	0.58V
100mA/cm ²	2.62V	2.82V	3.20V	0.20V	0.58V

[0048] 表1に示すように、非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を使用した実施例1は、結晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を使用した比較例1に対して電解電圧が0.12V~0.20V低かった。また、実施例1は、市販のPb-Sb合金電極を陽極とした比較例2に対して電解電圧が0.54V~0.58Vも低かった。つまり、本発明の実施例1に係る電解採取システムでは、電解時の消費電力を大幅に低減することができた。

[0049] さらに、電解液の温度を40℃、50℃、60℃に変えて同様の実験を行った。その結果を表2(40℃)、表3(50℃)、表4(60℃)に示す。

[表2]

電解電流密度	電解電圧			電解電圧の差(改善度)	
	実施例1	比較例1	比較例2	比較例1-実施例1	比較例2-実施例1
10mA/cm ²	2.34V	2.46V	2.86V	0.12V	0.52V
50mA/cm ²	2.46V	2.62V	3.01V	0.16V	0.55V
100mA/cm ²	2.57V	2.76V	3.12V	0.19V	0.55V

[表3]

電解電流密度	電解電圧			電解電圧の差(改善度)	
	実施例1	比較例1	比較例2	比較例1-実施例1	比較例2-実施例1
10mA/cm ²	2.32V	2.43V	2.82V	0.11V	0.50V
50mA/cm ²	2.43V	2.58V	2.96V	0.15V	0.53V
100mA/cm ²	2.53V	2.71V	3.06V	0.18V	0.53V

[表4]

電解電流密度	電解電圧			電解電圧の差(改善度)	
	実施例1	比較例1	比較例2	比較例1-実施例1	比較例2-実施例1
10mA/cm ²	2.29V	2.41V	2.77V	0.12V	0.48V
50mA/cm ²	2.40V	2.55V	2.91V	0.15V	0.51V
100mA/cm ²	2.49V	2.66V	3.03V	0.17V	0.54V

[0050] 表2～表4に示すように、非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を使用した実施例1は、結晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を使用した比較例1に対して電解電圧が0.11V～0.19V低かった。また、実施例1は、市販のPb-Sb合金電極を陽極とした比較例2に対して電解電圧が0.48V～0.55Vも低かった。つまり、電解液の温度を40℃～60℃としても、本発明の実施例1に係る電解採取システムでは、電解時の消費電力を大幅に低減することができた。

[0051] [硫酸系電解液を使用したコバルトの電解採取]

(実施例2)

実施例2では、コバルトイオンを含む硫酸系電解液と、導電性基体上に非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を形成した陽極と、陽極とともに電解液中に配置された陰極とからなる、本発明に係る第1の電解採取システムを用いてコバルトの電解採取を行った。

[0052] 本実施例では、実施例1と同じ陽極、すなわちチタン板上に非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を形成し、電解に作用する電極面積を1cm²に規制した陽極を使用した。また、陰極にコバルト板(2cm×2cm)を使用し、電解液に0.3mol/LのCoSO₄を蒸留水に溶解して硫酸によりpHを2.9に調整した硫酸系電解液を使用した。

[0053] (比較例3)

比較例3では、比較例1と同じ陽極、すなわちチタン板上に結晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を形成し、電解に作用する電極面積を1cm²に規制した陽極を使用した。それ以外は実施例2と同じ構成の電解採取システムを

用いてコバルトの電解採取を行った。

[0054] (比較例4)

比較例4では、市販のPb-Sb合金電極(Sb 5%)を陽極とした以外は実施例2と同じ構成の電解採取システムを用いてコバルトの電解採取を行った。

[0055] 実施例2、比較例3および比較例4に係る電解採取システムを使用し、電解電流の電流密度を陽極の電極面積を基準として $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電解液の温度を 40°C にしてコバルトの電解採取を行うと、電解開始3分後の電解電圧は下表のようになった。

[表5]

電解電流密度	電解電圧			電解電圧の差(改善度)	
	実施例2	比較例3	比較例4	比較例3-実施例2	比較例4-実施例2
$10\text{mA}/\text{cm}^2$	1.91V	2.01V	2.08V	0.10V	0.17V

[0056] 表5に示すように、非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を使用した実施例2は、結晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を使用した比較例3に対して電解電圧が 0.10V 低く、市販のPb-Sb合金電極を陽極とした比較例4に対して電解電圧が 0.17V 低かった。つまり、硫酸系電解液を使用したコバルトの電解採取においても、本発明の実施例2に係る電解採取システムでは、電解時の消費電力を大幅に低減することができた。

[0057] [塩化物系電解液を使用したニッケルの電解採取]

(実施例3)

実施例3では、ニッケルイオンを含む塩化物系電解液と、導電性基体上に非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を形成した陽極と、陽極とともに電解液中に配置された陰極とからなる、本発明に係る第1の電解採取システムを用いてニッケルの電解採取を行った。

[0058] 本実施例では、実施例1と同じ陽極、すなわちチタン板上に非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を形成し、電解に作用する電極面積を 1cm^2 に規制した陽極を使用した。また、陰極にニッケル板($2\text{cm}\times 2\text{cm}$)を使用し

、電解液に0.5mol/LのHCl水溶液に0.08mol/LのNiCl₂を溶解した塩化物系電解液を使用した。

[0059] (比較例5)

比較例5では、比較例1と同じ陽極、すなわちチタン板上に結晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を形成し、電解に作用する電極面積を1cm²に規制した陽極を使用した。それ以外は実施例3と同じ構成の電解採取システムを用いてニッケルの電解採取を行った。

[0060] (比較例6)

比較例6では、市販のPb-Sb合金電極(Sb 5%)を陽極とした以外は実施例3と同じ構成の電解採取システムを用いてニッケルの電解採取を行った。

[0061] 実施例3、比較例5および比較例6に係る電解採取システムを使用し、電解電流の電流密度を陽極の電極面積を基準として10mA/cm²、電解液の温度を40°Cにしてニッケルの電解採取を行うと、電解開始3分後の電解電圧は下表のようになった。

[表6]

電解電流密度	電解電圧			電解電圧の差(改善度)	
	実施例3	比較例5	比較例6	比較例5-実施例3	比較例6-実施例3
10mA/cm ²	1.76V	1.82V	2.75V	0.06V	0.99V

[0062] 表6に示すように、非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を使用した実施例3は、結晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を使用した比較例5に対して電解電圧が0.06V低かった。また、実施例3は、市販のPb-Sb合金電極を陽極とした比較例6に対して電解電圧が0.99Vも低かった。つまり、塩化物系電解液を使用したニッケルの電解採取においても、本発明の実施例3に係る電解採取システムでは、電解時の消費電力を大幅に低減することができた。

[0063] [塩化物系電解液を使用したコバルトの電解採取]

(実施例4)

実施例 4 では、コバルトイオンを含む塩化物系電解液と、導電性基体上に非晶質の酸化ルテニウムを含む触媒層を形成した陽極と、陽極とともに電解液中に配置された陰極とからなる、本発明に係る第 2 の電解採取システムを用いてコバルトの電解採取を行った。

- [0064] 陽極の作製では、まず、市販のチタン板（長さ 5 cm、幅 1 cm、厚さ 1 mm）を 10% のシュウ酸溶液中に 90°C で 60 分間浸漬してエッチング処理を行った後、水洗し、乾燥した。次に、ブタノール（ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ）溶液に、ルテニウムとチタンのモル比が 30 : 70 で、ルテニウムとチタンの合計が金属換算で 70 mg/L となるように塩化ルテニウム三水和物（ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）とチタニウム- n -ブトキシド（ $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ ）を添加した塗布液を調製した。この塗布液を上記乾燥後のチタン板に塗布し、120°C で 10 分間乾燥し、次いで 340°C に保持した電気炉内で 20 分間熱分解した。この塗布、乾燥、熱分解は計 5 回繰り返し行い、導電性基体であるチタン板上に触媒層を形成した陽極を作製した。
- [0065] この陽極を X 線回折法により構造解析したところ、X 線回折像には RuO_2 に相当する回折ピークは認められなかったが、 RuO_2 と TiO_2 の固溶体に相当する弱くブロードな回折線が認められた。すなわち、この陽極の触媒層は、非晶質の酸化ルテニウムと酸化チタンの複合酸化物からなるものであった。
- [0066] 陰極に白金板（2 cm × 2 cm）、電解液に 0.9 mol/L の CoCl_2 を蒸留水に溶解し、塩酸を加えて pH を 1.6 とした塩化物系電解液を使用した。また、陽極については、ポリテトラフルオロエチレン製ホルダーに埋設することにより、電解に作用する電極面積を 1 cm² に規制した。
- [0067] 上記の陽極と陰極を、所定の極間距離をおいて電解液中に対向配置した。そして、電解電流の電流密度を陽極の電極面積基準で 10 mA/cm²、電解液の温度を 60°C として 40 分間コバルトの電解採取を行った。
- [0068] （比較例 7）
- 比較例 7 では、触媒層を形成する際の熱分解温度を 340°C から 450°C

に変えた以外は実施例 4 と同じ構成の電解採取システムを用いてコバルトの電解採取を行った。

[0069] 比較例 7 に係る陽極を X 線回折法により構造解析したところ、X 線回折法像には結晶質の RuO_2 と TiO_2 の固溶体（複合酸化物）に相当するシャープな回折ピークが認められた。すなわち、この陽極の触媒層は、結晶質の酸化ルテニウムを含むが、非晶質の酸化ルテニウムは含まないものであった。

[0070] 実施例 4、比較例 7 に係る電解採取システムで、コバルトの電解採取を行った際の電解前と電解後の陽極の重量に基づいて、陽極上に析出したオキシ水酸化コバルトの重量を算出し、オキシ水酸化コバルトの生成のために消費された電解電気量の比率（以下、単に電流比率という）を算出した。その結果を下表に示す。

[表 7]

電解電流密度	電流比率	
	実施例 4	比較例 7
10mA/cm ²	8.3%	24%

[0071] 表 7 に示すように、非晶質の酸化ルテニウムを含む触媒層を使用した実施例 4 は、結晶質の酸化ルテニウムを含む触媒層を使用した比較例 7 と比較して電流比率が約 1 / 3 となった。すなわち、実施例 4 では、電解電流の多く（90%以上）が主反応である塩素発生のために消費されるので、同じ量のコバルトを電解採取する際に必要な電力を大幅に低減することができた。また、実施例 4 では、陽極上へのオキシ水酸化コバルトの蓄積が抑制されるので、長期間に亘って電解採取を続けた場合の電解電圧の上昇を抑制することもできた。

[0072] [その他（変形例）]

以上、本発明に係る電解採取システムの好ましい実施形態について説明してきたが、本発明はこれらの構成に限定されるものではなく、種々の変形例が考えられる。

[0073] 例えば、実施例 1 ~ 3 に係る電解採取システムの触媒層は、少なくとも非

晶質の酸化イリジウムを含んでいればよく、非晶質の酸化タンタルを省略することができる。ただし、酸素発生電位を低くしたり耐久性を高めたりする観点から、触媒層には非晶質の酸化イリジウムと非晶質の酸化タンタルの双方を含めるのが好ましい。

同様に、実施例 4 に係る電解採取システムの触媒層は、少なくとも非晶質の酸化ルテニウムを含んでいればよく、酸化チタンを省略することができる。

[0074] さらに、実施例 1～3 に係る電解システムの触媒層は、導電性基体上に結晶質の酸化イリジウムを含む保護層を形成した上に形成してもよい。結晶質の酸化イリジウムを含む保護層は、チタンやタンタルなどの金属を導電性基体に用いる場合、導電性基体との密着性がよく、また保護層と触媒層の密着性も良いため、結果的に触媒層を導電性基体上により安定に形成することが可能となり、耐久性が向上する。このような保護層には、結晶質の酸化イリジウムと非晶質の酸化タンタルからなる混合酸化物層が特に好適である。

同様に、実施例 4 に係る電解システムの触媒層は、耐久性を向上させるべく導電性基体上に結晶質の酸化ルテニウムを含む保護層を形成した上に形成してもよい。このような保護層には、結晶質の酸化ルテニウムと酸化チタンからなる複合酸化物層が特に好適である。

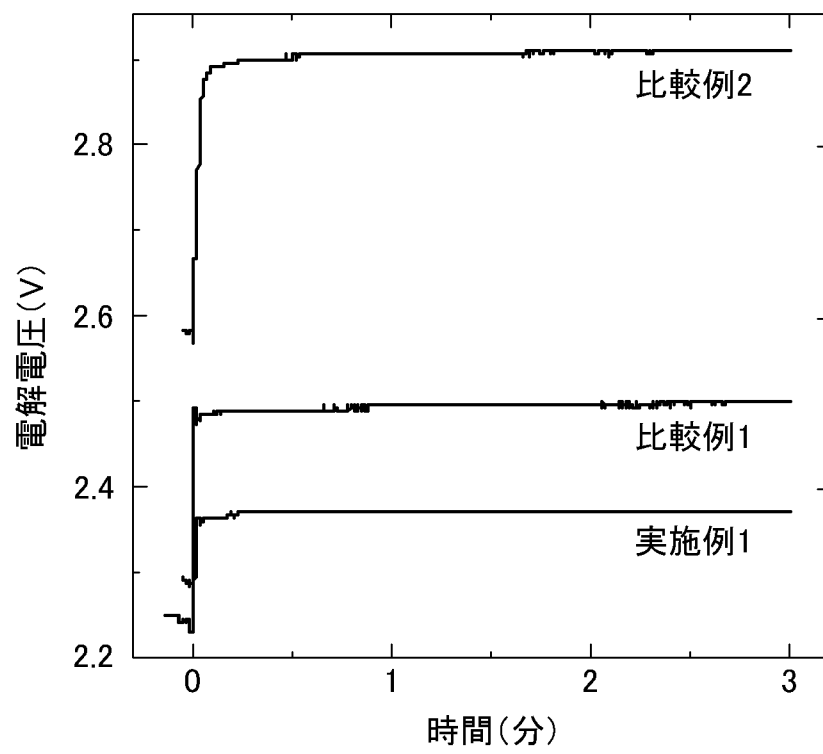
[0075] また、電解電流の電流密度を 0.1 A/cm^2 以上に高める場合は、導電性基体と触媒層との間にタンタルまたはタンタルの合金からなる中間層を形成することが好ましい。中間層を形成すれば、触媒層を浸透してきた酸性の電解液による導電性基体の酸化、腐食を防止して、陽極の耐久性を向上させることができる。なお、中間層は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法、電気めっき法等の方法で形成することができる。

[0076] また、各実施例で電解採取した亜鉛、コバルト、ニッケルは一例であり、本発明に係る電解採取システムおよび電解採取方法では、貴金属、レアメタル、その他の金属を電解採取することも可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 電解液中に配置された陽極と陰極との間に所定の電解電流を流して、該陰極上に所望の金属を析出させる電解採取システムであって、前記電解液は、前記金属のイオンを含む硫酸系または塩化物系の水溶液であり、前記陽極は、非晶質の酸化イリジウムを含む触媒層を導電性基体上に形成したものである、ことを特徴とする電解採取システム。
- [請求項2] 前記触媒層は、さらに非晶質の酸化タンタルを含んでいることを特徴とする請求項1に記載の電解採取システム。
- [請求項3] 電解液中に配置された陽極と陰極との間に所定の電解電流を流して、該陰極上に所望の金属を析出させる電解採取システムであって、前記電解液は、前記金属のイオンを含む塩化物系の水溶液であり、前記陽極は、非晶質の酸化ルテニウムを含む触媒層を導電性基体上に形成したものである、ことを特徴とする電解採取システム。
- [請求項4] 前記触媒層の前記非晶質の酸化ルテニウムが、非晶質の酸化ルテニウムと酸化チタンの複合酸化物であることを特徴とする請求項3に記載の電解採取システム。
- [請求項5] 前記陽極は、前記導電性基体と前記触媒層との間に形成された、タンタルまたはタンタルの合金からなる中間層を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電解採取システム。
- [請求項6] 前記金属は、亜鉛、ニッケル、コバルトのいずれか1つであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電解採取システム。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の電解採取システムを用いて所望の金属を採取することを特徴とする電解採取方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25C7/02(2006.01) i, C25C1/08(2006.01) i, C25C1/12(2006.01) i, C25C1/16(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25C7/02, C25C1/08, C25C1/12, C25C1/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 2004-238697 A (Daiso Co., Ltd.), 26 August 2004 (26.08.2004), paragraphs [0002], [0008] to [0012] (Family: none)	1, 2, 5, 7 <u>3, 4, 6</u>
Y	JP 2003-293180 A (Takayuki SHIMAMUNE), 15 October 2003 (15.10.2003), paragraphs [0001], [0007]; fig. 1 (Family: none)	3, 4, 6
Y	JP 2008-507626 A (Phelps Dodge Corp.), 13 March 2008 (13.03.2008), paragraphs [0010], [0013], [0016], [0020], [0065] & US 2006/0016696 A1 & US 2008/0217185 A1 & US 2005/0269209 A1 & WO 2006/020022 A2 & CA 2574863 A	4, 6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2011 (04.02.11)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2011 (15.02.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C25C7/02(2006.01)i, C25C1/08(2006.01)i, C25C1/12(2006.01)i, C25C1/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C25C7/02, C25C1/08, C25C1/12, C25C1/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2004-238697 A (ダイソー株式会社) 2004. 08. 26, 【0002】【0008】 - 【0012】 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 7 <u>3, 4, 6</u>
Y	JP 2003-293180 A (島宗 孝之) 2003. 10. 15, 【0001】【0007】, 図 1 (ファミリーなし)	3, 4, 6

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 04. 02. 2011	国際調査報告の発送日 15. 02. 2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 柰屋 健太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-507626 A (フェルプス ドッジ コーポレイション) 2008.03.13, 【0010】【0013】【0016】【0020】【0065】 & US 2006/0016696 A1 & US 2008/0217185 A1 & US 2005/0269209 A1 & WO 2006/020022 A2 & CA 2574863 A	4,6