

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6521944号
(P6521944)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int.Cl.

F 1

C25C 7/06 (2006.01)
C25C 1/12 (2006.01)C25C 7/06 303
C25C 1/12

請求項の数 14 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2016-505819 (P2016-505819)
 (86) (22) 出願日 平成26年4月3日 (2014.4.3)
 (65) 公表番号 特表2016-515667 (P2016-515667A)
 (43) 公表日 平成28年5月30日 (2016.5.30)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2014/056681
 (87) 國際公開番号 WO2014/161929
 (87) 國際公開日 平成26年10月9日 (2014.10.9)
 審査請求日 平成29年3月22日 (2017.3.22)
 (31) 優先権主張番号 M12013A000505
 (32) 優先日 平成25年4月4日 (2013.4.4)
 (33) 優先権主張国 イタリア (IT)

(73) 特許権者 507128654
 インドゥストリエ・デ・ノラ・ソチエタ・
 ペル・アツィオーニ
 イタリア国 20134 ミラノ, ヴィア
 ・ビストルフィ 35
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100101373
 弁理士 竹内 茂雄
 (74) 代理人 100118902
 弁理士 山本 修
 (74) 代理人 100112634
 弁理士 松山 美奈子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属の電解採取のための電解セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属の電解採取用のセルであって、次の各要素：
 酸素の発生反応に対する触媒表面を有する陽極；
 電解浴から金属を付着させるのに適して、前記陽極と平行に配置された陰極；
 導電性の多孔質スクリーンであって、前記陽極と前記陰極の間に挿入されていて、前記多孔質スクリーンと前記陽極の間の電圧を検出するように構成されたマイクロプロセッサーを介して前記陽極に接続されている、前記多孔質スクリーン；
 を含み、

前記多孔質スクリーンの表面は、 450 A/m^2 の電流密度の下で測定したとき前記陽極の表面よりも少なくとも 100 mV 高い酸素発生電位を有する、

前記電解採取用のセル。

【請求項 2】

前記マイクロプロセッサーは、前記多孔質スクリーンと前記陽極の間の前記検出電圧を参照値と比較し、そして前記検出電圧と前記参照値の差が予め設定した限界値を超えたときに警告信号を送るように構成される、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 3】

前記多孔質スクリーンはさらに、前記検出電圧と前記参照値の差が予め設定した限界値を超えたときに前記マイクロプロセッサーによって作動される垂直移動の手段を含む、請求項 2 に記載のセル。

10

20

【請求項 4】

前記垂直移動の手段は、前記多孔質スクリーンを前記マイクロプロセッサーによって作動されるばねに接続する棒を含む、請求項 3 に記載のセル。

【請求項 5】

前記マイクロプロセッサーは少なくとも $1\text{ k}\Omega$ の 入力インピーダンスを有する、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のセル。

【請求項 6】

前記マイクロプロセッサーは少なくとも $1\text{ M}\Omega$ の 入力インピーダンスを有する、請求項 5 に記載のセル。

【請求項 7】

前記多孔質スクリーンは、酸素の発生反応に対して触媒不活性な被覆を設けたチタンのメッシューまたは有孔シートから成る、請求項 1 から 6 のいずれかに記載のセル。

【請求項 8】

前記触媒不活性な被覆は、 5 g/m^2 を超える 単位面積あたりの塗布量の、酸化スズ、アンチモンを微量添加した酸化スズ、酸化タンタル、およびルテニウムとチタンの混合酸化物からなる群から選択される酸化物を含む、請求項 7 に記載のセル。

【請求項 9】

前記陽極と前記多孔質スクリーンの間に配置された非導電性の多孔質セパレーターをさらに含む、請求項 1 から 8 のいずれかに記載のセル。

【請求項 10】

前記陽極は、上にデミスターを置いた透過性のセパレーターからなる 包囲体の内部に挿入されている、請求項 1 から 9 のいずれかに記載のセル。

【請求項 11】

前記陽極と前記陰極は $25\text{~}100\text{ mm}$ の相互の間隔を おいて配置されていて、そして前記陽極と前記多孔質スクリーンは $1\text{~}20\text{ mm}$ の相互の間隔を おいて配置されている、請求項 1 から 10 のいずれかに記載のセル。

【請求項 12】

金属の電解採取用のセルのための陽極装置であって、酸素の発生反応に対する触媒表面を有する陽極を含み、この陽極は多孔質スクリーンと陽極の間の電圧を検出するように構成されたマイクロプロセッサーを介して前記多孔質スクリーンに接続されていて、前記多孔質スクリーンは前記陽極と平行に配置されており、そして前記多孔質スクリーンの表面は、 450 A/m^2 の電流密度の下で測定したとき前記陽極の表面よりも少なくとも 100 mV 高い酸素発生電位を有する、前記陽極装置。

【請求項 13】

相互に電気的に接続した請求項 1 から 11 のいずれかに記載のセルの積重ねを含む、電解浴から主要な金属を抽出するための電解装置。

【請求項 14】

第一銅イオンおよび / または第二銅イオンを含む溶液から出発して、銅を製造するための方法であって、前記溶液を請求項 13 に記載の電解装置の中で電気分解することを含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は金属の電解採取のためのセル(電解槽)に関し、特に、イオン溶液から銅およびその他の非鉄金属を電解製造するのに有用なセルに関する。

【背景技術】

【0002】

電気冶金プロセスは一般に、電解浴と複数の陽極および陰極を有する非分割型の電気化学セルにおいて行われる。そのようなプロセス(例えば、銅の電着)においては、陰極(これは通常、ステンレス鋼から成る)において電気化学反応が起こり、陰極の表面上に銅

10

20

30

40

50

の地金が付着する。通常、陰極と陽極は垂直に配置され、そして対面する位置で差し挟まれる。陽極は適当な陽極ハンガーバー（陽極吊り棒）に固定され、ハンガーバーは、セル本体と一体になった正極のブスバー（母線）と電気的に接触している。陰極も同様に陰極ハンガーバーによって支持され、ハンガーバーは負極のブスバーと接触している。付着した金属の採取を行うために、陰極は定期的な間隔で（通常は数日の間隔で）抜き取られる。金属の付着物は陰極の表面全体にわたって一定の厚さで成長することが期待され、それは電流の通路を伴って蓄積するが、しかし、銅などの幾つかの金属は樹枝状の付着物を時折形成することが知られていて、それは局部的に増進的に成長し、それらの先端が対面する陽極の表面に接近して、陽極と陰極の間の局部的な距離が小さくなるので、樹枝状に成長した位置に増大した電流が集中しやすく、最後に、陰極と陽極の間で短絡した状態になる。これは明らかに、プロセスのファラデー効率の低下を必然的に伴うのであり、何故ならば、供給される電流の一部は、より多くの金属を生成するのに用いられるよりも、短絡電流として散逸されるからである。加えて、短絡状態の形成は接触点に対応して局部的な温度上昇を引き起こし、それは陽極表面の損傷の原因となる。鉛のシートから成る古い世代の陽極を用いると、損傷は一般に樹枝状の先端の周囲の小さな面積での溶融に限定されるが、しかし、そのような状況は、メッッシュまたはエキスパンデッドシート（展延シート）のような、触媒を被覆したチタン製の有孔構造物から成る現代の陽極を用いる場合には、もっとずっと重大なことになる。この場合、陽極の小さな質量と熱容量は、高い融点と相まって、広範囲にわたる損傷をしばしばもたらし、実質的に陽極の領域の全体が破壊する。これが起らない場合であっても、樹枝状の先端が陽極のメッッシュを横切って広がる恐れがあり、メッッシュに溶着するかもしれない、製品の採取を行う際に、陰極の以後の抜き取りに支障が生じる。10

【0003】

同時係属中の特許出願の国際公開（WO）2013060786号に記載されているように、さらに進んだ世代の陽極において、触媒を被覆したチタンのメッッシュが透過性のセパレーター（例えば、ポリマー材料の多孔質シートまたは陽イオン交換膜）からなる包囲体の内部に挿入され、セパレーターは枠に固定されて、その上にデミスター（demister）が置かれる。この場合、陽極の表面へ向かって成長する樹枝状構成物が、それらが陽極の表面に達する前に透過性のセパレーターを突き通すという、さらなる危険性を必然的に伴い、その結果、装置は必然的に破壊する。20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開（WO）2013060786号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、金属の電解採取用セルの陰極表面上に樹枝状の付着物が制御不能に成長することから生じる有害な結果を防ぐことを可能にする技術的な解決策を提供する必要があることが明らかになった。30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の様々な態様が、添付する特許請求の範囲に示されている。

【0007】

一つの側面において、本発明は金属の電解採取を行うセルに関し、このセルは、酸素を発生する反応に対して触媒作用のある表面を有する陽極と、この陽極に平行に配置された金属の電解付着に適した表面を有する陰極を含み、またセルは、陽極と陰極の間に配置された多孔質の導電性スクリーンを有し、そして場合により、このスクリーンは適当な寸法の抵抗体を介して陽極に電気的に接続されている。スクリーンは十分に緻密であるが、しかし多孔質な構造によって特徴づけられ、そのため、陰極と陽極の間のイオンの伝導を妨40

10

20

30

40

50

げることなく電解液の通過を可能にする。一つの態様において、多孔質のスクリーンと陽極は、陽極 - スクリーン間の電圧の変化を検出するように構成されたマイクロプロセッサーを介して連絡している。これは、樹枝状物が陰極の表面から成長して多孔質のスクリーンと接触するに至ったときに常に早めの警告を与えるという利点を有し、そのような場合、多孔質の導電性スクリーンの電位は陰極での値に近い方へ変化し、それにより陽極と多孔質スクリーンの間の電圧は急に増大する。一つの態様において、マイクロプロセッサーは、陽極 - スクリーン間の電圧を参照値と比較し、そして検出した電圧と参照値の差が予め設定した限界値を超えると常に警告信号を送るように構成される。これは、対応するセルが補修を必要とすることの時宜を得た警告を装置のオペレーターに与えるという利点を有する。適当な多孔度のスクリーンは、次に生じる樹枝状物の成長を止めるために有効に用いることができるけれども、早期に補修することによって、樹枝状物の先端がスクリーン自体に局所的に溶着する危険が防がれる。そのような局所的な溶着は、製品を採取する際の陰極の抜き取りを妨げるかもしれない。 10

【0008】

一つの態様において、検出した陽極 - スクリーン間の電圧が参照値と比較したときに予め設定した限界値を超えると常にマイクロプロセッサーによって作動する垂直移動の手段が、多孔質スクリーンに設けられる。これは、樹枝状物の先端がスクリーンの表面に溶着する前にその樹枝状物の先端を破壊する、という利点を与えるだろう。垂直移動の手段は、例えば、マイクロプロセッサーによって制御されるソレノイドによって作動するばねにスクリーンを機械的に接続する棒からなっていてもよいが、しかし、当業者であれば、本発明の範囲から逸脱することなく他のタイプの移動手段を設計することができる。 20

【0009】

一つの態様において、多孔質スクリーンと陽極は相互に電気的に接続されておらず、そしてマイクロプロセッサーは 100 よりも大きな 入力インピーダンス を有し、例えば少なくとも 1 k の、またより好ましくは少なくとも 1 M の 入力インピーダンス を有する。これは、対流性の電解液の動きや局所的な電解液の濃縮のようなプロセス条件の変化に対する依存性の低い、より明確でより信頼性の高い陽極 - スクリーン間電圧の測定値を与える、という利点を有するだろう。

【0010】

一つの態様において、多孔質スクリーンは、酸素の発生について陽極よりもかなり低い触媒活性を有する。かなり低い触媒活性とは、ここでは、典型的なプロセス条件において（例えば、 450 A/m^2 の電流密度の下で）、スクリーンの表面が陽極の表面よりも少なくとも 100 mV 高い酸素発生電位を有することによって特徴づけられる、ということを意味する。スクリーンの表面を特徴づける高い陽極過電圧は、通常のセルの操作を行う間にスクリーンの表面が陽極として作用することを防止し、それにより、電流のラインが乱されることなく陽極の表面に到達し続けることを可能にする。スクリーンの抵抗は、構成材料とそれらの寸法取り（例えば、織物構造物の場合にはワイヤのピッチ（間隔）と直径、メッシュの場合には直径とメッシュの開口）あるいは幾つかの導電性インサートの導入量を選択することによって、最適な値に調整する（calibrate）ことができる。一つの態様において、スクリーンは適当な厚さの炭素の織物で製造することができる。別の態様において、スクリーンを耐食性金属（例えば、チタン）のメッシュまたは有孔シートで構成し、酸素の発生反応に対して触媒不活性な被覆を設けてもよい。これは、必要な機械的特徴を与える役割をメッシュまたは有孔板に残しつつ、最適な電気抵抗を達成するために被覆の化学的性質と厚さを拠りどころにする、という利点をもたらすことができる。一つの態様において、触媒不活性な被覆はスズをベースとするものであってもよく、例えば、酸化物の形のものである。陽極での酸素の発生に対する触媒活性が無い場合に、特定の塗布量を超える（ 5 g/m^2 を超える、典型的には約 20 g/m^2 以上の）酸化スズは、最適な抵抗を付与するのに特に適していることが証明された。酸化スズの膜の導電性を調整するために、酸化アンチモンを少量添加することを用いることができる。触媒不活性な被覆を得るためのその他の適当な物質としてはタンタル、ニオブおよびチタンがあり、例えば 30

、酸化物またはルテニウムとチタンの混合酸化物の形のものである。

【0011】

一つの態様において、電解採取用のセルは、陽極とスクリーンの間に配置される非導電性の多孔質セパレーターをさらに含む。これは、最初の種類の二つの平らな導電体の間にイオンの伝導体を挿入し、それにより陽極に関連する電流の流れとスクリーンから出る電流の流れとの間に明確な分離を形成する、という利点を有するだろう。非導電性のセパレーターは、絶縁材料のウェブ、プラスチック材料のメッシュ、スペーサーの集成体、またはこれらの要素の組み合わせであってよい。同時係属中の特許出願の国際公開（WO）2013060786号に記載されているように、透過性のセパレーターからなる包団体の内部に陽極が配置される場合、そのような役割は、その同じセパレーターが担うことができる。

10

【0012】

当業者であれば、プロセスの特徴および設備の全体的な寸法取りの特徴に応じて、陽極の表面からの多孔質スクリーンの最適な距離を決定することができるだろう。発明者らは、対面する陰極から25～100mmの間隔をおいた陽極を有するセルを用い、そしてその陽極から1～20mmの位置に置いた多孔質スクリーンを用いて、うまくいく最良の結果を得た。

【0013】

別の側面において、本発明は相互に電気的に接続した上述したセルの積重ねを含む、電解浴から金属を電解採取するための電解装置に関し、例えば、並列に連続して相互に接続したセルの積重ねから成る電解装置に関する。当業者には明らかであろうが、セルの積重ねとは、二つの対面する陰極の間に各々の陽極が挟まれていて、陰極がその二つの面のそれぞれによって二つの隣接するセルの境界を画定していて、陽極およびそれと相応して対面する陰極のそれぞれの面の間に多孔質スクリーンが差し挟まれていて、そして場合により、それぞれの面の間に非導電性の多孔質セパレーターも差し挟まれている、という構成を意味する。

20

【0014】

別の側面において、本発明は、上述した電解装置の中で銅をイオンの形で含んでいる溶液を電気分解することによって銅を製造する方法に関する。

【0015】

30

本発明を例証する幾つかの具体例を添付図面を参照して以下で説明するが、それらの説明は本発明の特定の具体例についての様々な構成要素の相互の配置を相対的に例示することだけを目的にしている、特に、図面は必ずしも一定の縮尺で描かれてはいない。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は本発明の一つの態様に係る陽極と二つの多孔質のスクリーン（仕切板）を含む陽極パッケージを示す。

【図2】図2は本発明の一つの態様に係る金属の電解採取用セルの内部要素および関連する結線を示す。

【発明を実施するための形態】

40

【0017】

図1は金属の電解採取用セルに適した陽極パッケージを示し、1は電源の正極に接続するための陽極ハンガーバー、2は接続用支持体、3および3'は陽極メッシュ4の両側に対面して垂直に配置された二つの多孔質スクリーン（仕切板）を示す。

【0018】

図2は金属の電解採取用の試験セルの詳細を示し、この試験セルは、陽極メッシュ4と、この陽極メッシュの主表面に平行になるように垂直に配置された対応する陰極5（この陰極の上に製品の金属（例えば、銅）が付着する）、および陽極と陰極の間に配置された対面する多孔質スクリーン3を含み、この場合、陽極メッシュ4の他方の主表面に対面する陰極または多孔質スクリーンは設けられていないが、しかし当業者であれば、電解装置

50

の全体を構成する反復ユニットの相互的な配置と、その電解装置は原理的には如何なる数の基本的セルで構成されていてもよいということを、容易に理解するだろう。6は電源10（例えば、整流器）の負極に接続された陰極ブスバーを示し、14は陽極・スクリーン間の電圧値を検出するために用いられるマイクロプロセッサーを示し、その電圧値をひと組の参照値と比較し、そして検出した陽極・スクリーン間の電圧が予め設定した限界値を超えると常に警告信号を発するためのものであり（その警告信号は音響、視覚またはその他の如何なるタイプの警告信号または様々なタイプの警告信号の組み合わせであってもよい）、20および21はスクリーン3および陽極4のそれぞれとのマイクロプロセッサー14の結線を示し、7、8および9はスクリーン3を電源10の負極に（ひいては、陰極5に）短絡するための調整された電気接点を示す。短絡状態はスイッチ11、12および13を作動させることによって形成することができる。

【実施例】

【0019】

以下の実施例は本発明の特定の態様を証明するために提示されるものであり、本発明の実行可能性は特許請求の範囲に記載された数値の範囲内で十分に実証されている。当業者であれば、実施例において開示された組成と技術は本発明を実施するために十分に機能するものであることが発明者によって見いだされた組成と技術を示していることを理解するはずであるが、しかるに、当業者であれば、本明細書の開示に照らして、開示された特定の態様において多くの変更を行うことができて、それでもなお、本発明の範囲から逸脱することなく、同様の結果または類似する結果が得られることを理解するであろう。

【0020】

実施例1

図2に示す態様に係る試験用電解採取セルであって、全体の断面が170mm×170mmで高さが1500mmのセルの中で、実験室試験を行った。厚さが3mm、幅が150mm、そして高さが1000mmのAISI 316ステンレス鋼の薄板を陰極5として使用した。陽極4は、グレード1のチタンで厚さが2mm、幅が150mm、そして高さが1000mmのエキスパンデッドシートからなり、イリジウムとタンタルの混合酸化物の被覆で活性化されたものであった。陰極と陽極は垂直に対面させて配置し、外側の表面の間について39mmの距離で間隔をおいた。

【0021】

陽極4と陰極5の間の間隙の中に、グレード1のチタンで厚さが0.5mm、幅が150mm、そして高さが1000mmのエキスパンデッドシートからなり、酸化スズの10μmの層で被覆したスクリーン3を、陽極4の表面から5mmの間隔をおいて配置した。

【0022】

1.5Mの入力インピーダンスを有するマイクロプロセッサー14を介して陽極4とスクリーン3を接続した（従って、実質的に互いに絶縁されていた）。図2に示すように、スクリーンの上方の隅と下方の隅のそれぞれ相応する位置に調整された接点7および8を設け、また垂直な縁の中央部分に接点9を設けた。それらの接点は、スイッチ11、12および13によって陰極と短絡させることができた。

【0023】

このセルを、150g/lのH₂SO₄、Cu₂SO₄としての50g/lの銅、0.5g/lのFe⁺⁺および0.5g/lのFe⁺⁺⁺を含む電解液を用い、30l/hの流量で温度を約50℃に維持し、そして67.5Aの直流電流（これは450A/m²の電流密度に相当する）を供給して運転した。このような電解条件でスイッチ11、12および13を開いた位置（すなわち、短絡が無い状態）にして、約1Vの陽極・スクリーン間のセル電圧をマイクロプロセッサー14によって検出した。スイッチ11、12または13のいずれかを閉じることにより、陰極・スクリーン間の間隙を橋渡しする樹枝状物が形成したシミュレーションが行われ、セル電圧は約1.4Vに急上昇した。チタンのスクリー

10

20

30

40

50

ンの酸化物被覆を他の被覆である Ta_2O_5 をベースとするものとルテニウムとチタンの混合酸化物をベースとするもののそれぞれに換えて、同じ実験を繰り返した。応答時間が、前者の場合は遅くなり、後者の場合はその速度を増したが、しかし、短絡した状態でマイクロプロセッサー 14 によって検出された陽極 - スクリーン間の電圧は極めて再現が可能なものであった。設定限界値を 1.2 V にしてマイクロプロセッサー 14 をプログラムすることによって、試験の全ての試行において三つの異なるスクリーン被覆の組成を用いて、信頼できる警告信号が得られた。電解液の流量と Fe^{++} 対 Fe^{+++} の比率などの処理条件を変更した場合であっても、警告信号は再現が可能であった。樹枝状物の先端が保護性のスクリーンに溶着する前か、あるいはそのような状態を超えて成長し始める前に、樹枝状物を検出するたびに、警告信号によってオペレーターは個々のセルの運転を中断することができる。これに関して、抵抗性の被覆を少なくして、影響を受けるセルの運転を中断するための有効な時間を延ばすことができるところが観察された。適当な原子価の元素を添加することによって、例えば、酸化スズの被覆にアンチモンやその他同種類のものを少ない割合で微量添加することによって、酸化物をベースとするスクリーン被覆の抵抗率が低下するかもしれない。マイクロプロセッサー 14 は電池で稼動させるか、あるいは電解セルの電圧によって直接動力を供給することができ、そのことは当業者であれば自明であろう。

【0024】

以上の説明は本発明を限定することを意図しておらず、本発明はその範囲から逸脱することなく様々な態様に従って用いることができ、本発明の範囲は添付する特許請求の範囲だけによって確定される。

【0025】

本願の明細書と特許請求の範囲を通して、「含む」(および「含んでいる」というような変形)という用語は、他の構成要素、構成部材または追加の加工工程の存在を除外することを意図していない。

【0026】

文献中の検討事項、法令、資料、方策、記事、その他同種類のものは、単に本発明についての背景を提供するという目的のために本明細書に含まれる。これらの事項の何らかのもの、あるいはそれらの全てが先行技術の基礎の部分を形成していたか、あるいは、それらが、本出願の各々の請求項の優先日の前に、本発明に関連する分野において一般的な共通認識になっていた、ということは示唆されないし、表明されてもいい。

【符号の説明】

【0027】

1 陽極ハンガーバー、 2 接続用支持体、 3 および 3' 多孔質スクリーン(仕切板)、 4 陽極(陽極メッシュ)、 5 陰極、 6 ブスバー、 7、8、9 電気接点、 10 電源、 11、12、13 スイッチ、 14 マイクロプロセッサー、 20、21 結線。

10

20

30

【図1】

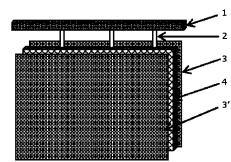


Fig. 1

【図2】

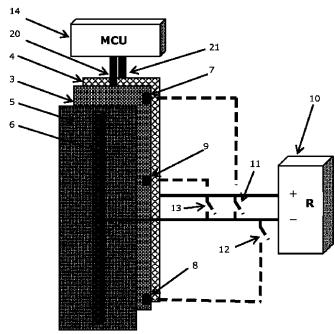


Fig. 2

フロントページの続き

(74)代理人 100196597

弁理士 横田 晃一

(72)発明者 フィオルッチ,アレッサンドロ

イタリア国 ヴァレーゼ 21040 オリッジヨ,ヴィア・オルティガーラ 26

(72)発明者 カルデラーラ,アリーチェ

イタリア国 クレモナ 26020 アニヤデッロ,ヴィア・デラ・ヴィットーリア 34

(72)発明者 イアコペティ,ルチアーノ

イタリア国 20131 ミラノ,ヴィア・インジェニヨリ 15

(72)発明者 フェイタ,ジュゼッペ

イタリア国 28100 ノヴァーラ,ヴィア・リヴォルタ 15

審査官 祐屋 健太郎

(56)参考文献 國際公開第2013/037899 (WO, A1)

特開平10-245690 (JP, A)

特表2002-513860 (JP, A)

特表2014-530961 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25C 1/00 - 7/08