

(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
2019年3月14日(14.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/049834 A1

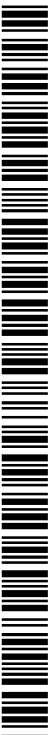
- (51) 国際特許分類:
C25B 1/24 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01)
C01B 21/083 (2006.01) C25D 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/032649
- (22) 国際出願日: 2018年9月3日(03.09.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-171456 2017年9月6日(06.09.2017) JP
- (71) 出願人: 関東電化工業株式会社 (KANTO DENKA KOGYO CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大久保 公敬 (OKUBO, Kimitaka); 〒3778513 群馬県渋川市渋川1497 関東電化工業株式会社内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人翔和国際特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号N1KKE N赤坂ビル7階 Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ELECTRODE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND PRODUCTION METHOD FOR REGENERATED ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電極及びその製造方法並びに再生電極の製造方法

(57) Abstract: This electrode for electrolytic fluorination according to the present invention contains nickel as a base material, and has a fluorine content of less than 1,000 ppm. The electrode preferably has, in at least a surface portion thereof, a nickel content of 99 mass% or more, an iron content of 400 ppm or less, a copper content of 250 ppm or less, and a manganese content of 1000 ppm or less. The production method for the electrode according to the present invention comprises disposing a nickel base material electrode as a cathode in a nickel plating bath, and applying nickel plating to the nickel base material electrode by an electrolytic nickel plating method, wherein (1) a nickel component which has precipitated in a molten salt or which has deposited on a cathode in a nitrogen trifluoride production step performed by molten salt electrolysis using a nickel base material anode, or said nickel base material anode, is used as an anode, or (2) said nickel base material anode is used as a cathode.

(57) 要約: 本発明の電解フッ素化用電極は、ニッケルを母材とし、フッ素の含有量が1,000ppm未満である。少なくとも表面部分において、ニッケルの含有量が99質量%以上であり、鉄の含有量が400ppm以下であり、銅の含有量が250ppm以下であり、マンガン含有量が1000ppm以下であることが好ましい。本発明の電極の製造方法は、ニッケル母材電極をニッケルメッキ浴中に陰極として配置し、電解ニッケルメッキ法によって該ニッケル母材電極にニッケルメッキを施し、且つ、(1)陽極として、ニッケル母材陽極を用いた熔融塩電解による三フッ化窒素製造工程において陰極に析出したニッケル成分、若しくは熔融塩中に沈降したニッケル成分、又は、該ニッケル母材陽極を用いるか、或いは、(2)陰極として該ニッケル母材陽極を用いる。



WO 2019/049834 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：電極及びその製造方法並びに再生電極の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、ニッケルを母材とし、電気分解によって化合物をフッ素化するための電極及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、電気分解によって化合物をフッ素化する工程(以下、「電解フッ素化工程」ともいう)において、ニッケルを母材とする電極(以下、「ニッケル母材電極」ともいう)が多く用いられている。

[0003] 電解フッ素化工程の一つに、三フッ化窒素の製造が挙げられる。電解法による三フッ化窒素の製造は、例えばフッ化アンモニウム-フッ化水素系溶融塩電解により、以下の反応式により三フッ化窒素を製造する。陽極に炭素を用いた場合には四フッ化炭素が副生するが、陽極にニッケルを用いる場合、この副生物の生成がなく、高純度の三フッ化窒素を製造できる。

[0004] (陽極) $\text{NH}_4^+ + 7\text{F}^- \rightarrow \text{NF}_3 + 4\text{HF} + 6\text{e}^-$

(陰極) $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2$

[0005] しかし、ニッケル陽極は、三フッ化窒素製造工程等の電解フッ素化工程において、電解により通電量の数パーセントを消費しながら溶解する。このため、長期間の電解を継続すると陽極が消耗し、電極の更新が必要になる。

このような事情から、電解フッ素化工程に高い電流効率を与えうる高品質で安価な電解フッ素化用ニッケル電極及びその製造方法が求められている。

[0006] 例えば特許文献1では、上記の溶融塩電解による三フッ化窒素製造工程において、陽極及び陰極として金属ニッケルを用いるとともに、陽極及び陰極を定期的に切り替えて電解を行なう方法が報告されている。

[0007] また特許文献2及び3では、三フッ化窒素の製造において発生したスラッジのリサイクルにおいて、含有する酸性フッ化アンモニウムを除去し、鋳造により電極板を形成するニッケルスラッジの再生方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2000-103609号公報
特許文献2：大韓民国特許第10-1200185
特許文献3：大韓民国特許第10-1217951

発明の概要

- [0009] しかしながら特許文献1のように、陽極及び陰極を定期的に切り替えて電解を行なう場合、三フッ化窒素製造時に溶解したニッケルが陰極板に析出する際、析出形状は一定でなく、特に陰極板に対して垂直方向に枝状に析出することがある。そのような電極を三フッ化窒素の製造に使用した場合、電極から発生した三フッ化窒素と水素とが混合して爆発を起こす原因になるなど、危険性が高いという問題点がある（例えば、特開平11-335882号公報参照）。また、陰極板に析出するニッケルにはフッ化ニッケルのようなフッ素含有金属塩が含まれているため、そのまま陽極として使用した際は三フッ化窒素製造の電流効率が低下するなどの問題点がある。
- [0010] また、特許文献2及び3には酸性フッ化アンモニウムの除去については記載されているが、フッ化ニッケルのようなフッ素含有金属塩について何ら記載されておらず、当該金属塩を含む全フッ素成分の低減にまで考慮したものではない。また特許文献2及び3では、スラッジから電極を鑄造するためにニッケルの融点まで溶融する必要があり作業が煩雑で特別な設備を必要とするなどの問題点がある。
- [0011] 本発明は、上記のような従来の方法による問題点を解決し、電解フッ素化に供したときに電流効率よく低コスト且つ安全な電解反応を可能とする電極を提供することを目的とする。
- [0012] また、本発明は従来よりも環境負荷及び製造コストを低減しながら工業的に有利に上記電極を製造できる電極の製造方法を提供することを目的とする。
- [0013] また、本発明は電解フッ素化工程において消耗した電極を、従来よりも環

境負荷及び製造コストを低減しながら工業的に有利に再生できる再生電極の製造方法を提供することを目的とする。

[0014] 本発明者らは、上記目的を解決すべく鋭意検討を進めた結果、ニッケルを母材とし、フッ素分を特定量以下にした電極を用いることで電流効率よく低コスト且つ安全な電解フッ素化が実現できることを見出した。

また、本発明者らは、三フッ化窒素を熔融塩電解にて製造する過程において消耗したニッケル陽極や陽極から溶出したニッケル成分を回収してニッケル電解メッキに供することで、上記の電極を低コストに且つ環境負荷を低減しながら製造できることを見出した。

[0015] 本発明は上記の知見に基づくものであり、
電解によって化合物をフッ素化するための電極であって、
ニッケルを母材とし、フッ素の含有量が質量基準で1, 000 ppm未満である電極を提供するものである。

[0016] また本発明は、電解ニッケルメッキ法によってニッケル母材にニッケルメッキを施す電極の製造方法であって、以下(1)又は(2)の何れかを行う、電極の製造方法を提供するものである。

(1) ニッケルメッキ浴中に可溶性陽極として含有させるニッケル成分として、

ニッケルを母材とする陽極を用いた熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する工程において、陰極に析出したニッケル成分、若しくは熔融塩中に沈降したニッケル成分を用いるか、又は、該工程において陽極として使用したニッケル母材電極を用いる。

(2) ニッケルメッキ浴中に陰極として配置するニッケル母材として、熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する工程において陽極として使用したニッケル母材電極を用いる。

[0017] また本発明は、電解によって化合物をフッ素化するために陽極として用いられてニッケルが消耗したニッケル母材電極を再生する、再生電極の製造方法であって、

ニッケルを母材とする陽極を用いた熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する工程において陰極に析出した、又は熔融塩中に沈降したニッケル成分を熔融塩中から回収する工程と、

回収した前記ニッケル成分を、前記消耗したニッケル母材電極の表面に電着することにより、該電極を再生する工程と、を有する、再生電極の製造方法を提供するものである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の電極及びその製造方法並びに再生電極の製造方法について詳細に説明する。本発明の範囲は以下に説明する範囲に拘束されることはなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で変更することが可能である。

[0019] 本発明の電極は、電解により化合物をフッ素化する工程である電解フッ素化工程に用いられる。本発明の電極は、特に熔融塩電解によるフッ素化工程に好適に用いられる。

電解フッ素化工程としては、フッ化水素と基質である化合物の混合物や、フッ化水素を含む電解液を電気分解反応させることにより、基質である化合物の一部をフッ素原子に置換させたり、フッ素を生じさせたりする工程が挙げられる。基質である化合物としては、フッ化アンモニウム等の無機化合物やカルボン酸、ケトン、エーテル、酸アミドなどの各種有機化合物、或いは無水フッ酸等が挙げられる。

フッ化アンモニウム等のアンモニウム塩が基質である電解フッ素化工程により、三フッ化窒素等の窒素フッ化物が得られる。また、有機化合物が基質である電解フッ素化工程により、有機フッ化化合物が得られる。更に、無水フッ酸とフッ化カリウム等の熔融塩を電気分解することにより、フッ素ガスが得られる。

[0020] 電解フッ素化工程において本発明の電極は陽極として用いられてもよく、陰極として用いられてもよい。

[0021] 本発明の電極は、ニッケルを母材とする。ニッケルを母材とするとは、ニッケルを主要材料とすることを意味する。本明細書中、以下ニッケルを母材

とする電極を単に「ニッケル母材電極」という。ニッケルの純度が90質量%以上である場合、「ニッケルを主要材料とする」に該当する。従って、本明細書において、ニッケル母材とは、更に具体的にはニッケルを90質量%以上含有している材料をいう。

[0022] 電極中のニッケルの量は、高周波誘導プラズマ発光分光分析により測定できる。具体的な測定装置としては、島津製作所社製のISPS-8100を用いることができる。電極は、水やアルコール、アセトン等で十分に洗浄し、乾燥させた後、その全体を硝酸及び塩酸の混合液に溶解させて、高周波誘導プラズマ発光分光分析に供すればよい。

[0023] 本発明の電極はフッ素の含有量が質量基準で1,000ppm未満である。これにより本発明の電極を用いた電解フッ素化の電流効率を高めることができる。電極のフッ素含有量は500ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることがより好ましく、50ppm以下であることが特に好ましい。フッ素含有量は低ければ低いほど好ましい。

フッ素含有量が上記の上限未満及び上記の上限以下である電極は、後述する本発明の電極の好適な製造方法により得ることができる。

[0024] 上記の電極のフッ素含有量は、イオンクロマトグラフィーにより測定できる。電極中のフッ素の量をイオンクロマトグラフィーで測定する場合、電極表面を水やアルコール、アセトン等で十分に洗浄し、乾燥させた電極全体を、硝酸及び塩酸の混合液に溶解させて、イオンクロマトグラフィーに供すればよい。カラムとして例えばサーモフィッシャー社のIonPacAS-18/AG-18（長さ250mm、内径4mm、粒子径7.5 μ m）を用い、溶離液はKOH水溶液を流速1mL/minで流通させて行う。

[0025] 本発明の電極のフッ素含有量は、X線マイクロアナライザを用いて測定することもできる。

X線マイクロアナライザは加速電圧5~20kVの範囲の任意の箇所の組成を測定する。電極は、表面を水やアルコール、アセトン等で十分に洗浄し、乾燥させたものをX線マイクロアナライザによる測定に供すればよい。X

線マイクロアナライザとしては例えば堀場製作所社製X-actを用いる。測定箇所は、電極表面の任意の箇所でもよいが、電極がメッキにより製造されている場合、メッキ箇所における表面を測定することが好ましい。本発明の電極は、X線マイクロアナライザで測定されるフッ素の含有量も、上記の好ましいフッ素の含有量として挙げた各上限以下であることが好ましい。つまり、X線マイクロアナライザで測定したときに、フッ素の含有量が質量基準で1000ppm以下、100ppm以下であることがより好ましく、50ppm以下であることが特に好ましい。

[0026] また、フッ化ニッケル等のフッ素成分の有無は、X線回折測定によっても確認できる。X線回折測定は、例えばブルカーAXS社製X線回折装置(D8 ADVANCE/V)を用いる。X線回折測定に供する試料は、手動または機械によって粉碎して調製する。

[0027] 電極はニッケルの純度が高いことで、電解フッ素化工程の陽極として用いたときに電極成分の溶出が抑制され寿命が長くなる。これにより電極の交換作業が低減できるほか、電解フッ素化時の電流効率や発生するフッ化物の純度を高めることができる。また電極のニッケル純度が高いことは、電解フッ素化における電解液を汚染することを防止できる。更に、後述する通り、本発明の電極をニッケルメッキにより製造する場合、ニッケルメッキ浴の汚染も防止できる。

これらの観点から、本発明の電極は、ニッケル純度が90質量%以上であることが好ましく、特にニッケル純度が99質量%以上であることが、電解フッ素化工程における電流効率を高める点から好ましく、より好ましくはニッケル純度が99.5質量%以上である。ここでいうニッケル純度は、表面部分の成分を測定することで電極組成の指標とできることから、本発明においては、表面部分において達成されていればよい。本明細書において、表面部分とは、表面から10 μ m以下の厚み部分である。

[0028] 電極表面部分におけるニッケルの純度は、高周波誘導プラズマ発光分光分析により測定できる。高周波誘導プラズマ発光分光分析装置としては、例え

ば島津製作所社製ISPS-8100を用いる。電極は、水やアルコール、アセトン等で十分に洗浄し、乾燥させた後、表面部分を剥離し、得られた剥離片を硝酸及び塩酸の混合液に溶解させて、高周波誘導プラズマ発光分光分析に供すればよい。剥離箇所は、表面の任意の箇所でもよいが、電極がメッキにより製造されている場合、メッキ箇所における表面部分を剥離することが好ましい。

[0029] 電解フッ素化工程における電流効率を高める点や発生するフッ化物の純度、電解液の汚染防止等の点から、本発明の電極はニッケル以外の元素の含有量が低いことが好ましい。

例えば本発明の電極は、電解液中のスラッジの生成抑制の点から、鉄の含有量が質量基準で400ppm以下であることが好ましく、200ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることが特に好ましい。鉄の含有量は低ければ低いほど好ましいが、検出限界としては質量基準で3ppmである。上記鉄含有量は、電極の表面部分において達成されていればよい。

[0030] 同様の観点から、本発明の電極は、電解液の汚染防止の点から、銅の含有量が質量基準で250ppm以下であることが好ましく、200ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることが特に好ましい。銅の含有量は低ければ低いほど好ましいが、検出限界としては質量基準で1ppmである。上記銅含有量は、電極の表面部分において達成されていればよい。

[0031] 同様の観点から、本発明の電極は、電解液の汚染防止の点から、マンガンの含有量が質量基準で1000ppm以下であることが好ましく、800ppm以下であることがより好ましく、500ppm以下であることが特に好ましい。マンガンの含有量は低ければ低いほど好ましいが、検出限界としては質量基準で1ppmである。上記マンガン含有量は、電極の表面部分において達成されていればよい。

[0032] 更に、本発明の電極は、ケイ素の含有量が質量基準で300ppm以下であることが電解フッ素化工程における電流効率を高める点や発生するフッ化

物の純度低下を抑制する点から好ましい。この観点から、ケイ素の含有量が質量基準で100ppm以下であることがより好ましく、50ppm以下であることが特に好ましい。ケイ素の検出限界としては質量基準で10ppmである。上記ケイ素含有量は、電極の表面部分において達成されていればよい。

[0033] また本発明の電極は、硫黄の含有量が質量基準で100ppm以下であることが電解フッ素化工程における電流効率を高める点や発生するフッ化物の純度低下を抑制する点から好ましい。この観点から、硫黄の含有量が質量基準で50ppm以下であることがより好ましく、10ppm以下であることが特に好ましい。電極の硫黄の検出限界としては質量基準で10ppmである。上記硫黄含有量は、電極の表面部分において達成されていればよい。

[0034] ニッケル純度が上記下限以上であり、鉄、銅、マンガン、ケイ素及び硫黄含有量が上記各上限以下である電極は、後述する電極の好適な製造方法により得ることができる。

[0035] 本明細書において、上記の鉄、銅、マンガン、ケイ素及び硫黄の含有量は、高周波誘導プラズマ発光分光分析により測定できる。高周波誘導プラズマ発光分光分析装置としては、例えば島津製作所社製ISPS-8100を用いる。電極は、水やアルコール、アセトン等で十分に洗浄し、乾燥させた後、表面部分を剥離し、得られた剥離片を硝酸及び塩酸の混合液に溶解させて、高周波誘導プラズマ発光分光分析に供すればよい。剥離箇所は、表面の任意の箇所であるが、電極がメッキにより製造されている場合、メッキ箇所における表面部分を剥離することが好ましい。

[0036] 更に、本発明の電極がニッケル母材にニッケルメッキを施すことにより製造されている場合は表面から10 μ mの部分に限定されず、電極からメッキにより電着した部分の全体又はその一部を剥離し、その剥離した部分を、上記の方法にて高周波誘導プラズマ発光分光分析に供してもよい。その場合に測定される鉄、銅、マンガン、ケイ素及び硫黄のそれぞれの含有量も、上記の好ましい鉄、銅、マンガン、ケイ素及び硫黄の各含有量として挙げた各上

限以下であることが好ましい。つまり、そのように測定したときに、鉄の含有量が400ppm以下、特に200ppm以下、とりわけ100ppm以下であることが好ましく、銅の含有量が250ppm以下、特に200ppm以下、とりわけ100ppm以下であることが好ましく、マンガンの含有量が1000ppm以下、特に800ppm以下、とりわけ500ppm以下であることが好ましく、ケイ素の含有量が300ppm以下、特に100ppm以下、とりわけ50ppm以下であることが好ましく、硫黄の含有量が100ppm以下、特に50ppm以下、とりわけ10ppm以下であることが好ましい。

なお、メッキにより電着した部分の量は重量変化の他、厚みの変化量等より求めることができる。

[0037] 本発明の電極の形状は、特に限定なく、板状、網状（メッシュ）、格子状、穴あき面状、楕状、羊腸状、スダレ状、綿状、箔状、棒状、管状、パンチングプレスで穴を開けた加工をした形状等の何れであってもよい。

[0038] 本発明の電極の好適な製造方法を以下説明する。

本製造方法は、ニッケル母材をニッケルメッキ浴中に陰極として配置し、電解ニッケルメッキ法によって該ニッケル母材にニッケルメッキを施す電極の製造方法であって、以下（1）又は（2）を行う、電極の製造方法である。

（1）ニッケルメッキ浴中に可溶性陽極として含有させるニッケル成分として、

ニッケルを母材とする陽極を用いた熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する工程において、（A）陰極に析出したニッケル成分、若しくは（B）熔融塩中に沈降したニッケル成分を用いるか、又は、（C）陽極として使用したニッケル母材電極を用いる。

（2）ニッケルメッキ浴中に陰極として配置するニッケル母材として、（C）熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する工程において陽極として使用したニッケル母材電極を用いる。

[0039] ニッケルメッキ浴中に陰極として配置するニッケル母材の形状としては、上記電極の形状の例として挙げた形状と同様のものが挙げられる。

[0040] 熔融塩電解による三フッ化窒素製造工程において使用されたニッケル母材電極に含有するフッ化ニッケル等のフッ素成分は、ニッケルメッキ浴に溶解し難い。このため、本製造方法により、フッ素含有量が特定量以下のニッケル母材電極を容易に得ることができる。また、本製造方法によれば、鉄、銅、マンガン、ケイ素及び硫黄等の一般的なニッケル不純物の混入をニッケルとの酸化還元電位の違いにより防止しやすく、少なくとも表面部分において、これらの不純物の少ない電極を製造できる。

本製造方法で得られた本発明の電極は、本発明の電極を用いる際の電流効率向上と、本発明の電極を用いる際の低コスト化や環境負荷の低減とを両立できる点で好ましい。

[0041] ニッケルメッキ浴において陰極として配置するニッケル母材は、性能のよい電極を得る観点から、ニッケル純度が90質量%以上であることが好ましく、99質量%以上であることがより好ましく、99.5質量%以上であることがとりわけ好ましい。

[0042] ニッケル母材電極を陽極として用いた熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する場合には、当該ニッケル母材電極のニッケルが消耗するとともに、陰極で還元されたニッケル成分が析出する。また熔融塩中にニッケル成分が沈降してスラッジとなる。本製造方法では、前記の三フッ化窒素製造工程における、(A)陰極に析出したニッケル成分(陰極そのものを含む、以下単に「(A)ニッケル析出成分」ともいう)、(B)熔融塩中に沈降したニッケル成分(以下単に「(B)ニッケル沈降成分」ともいう)、及び(C)陽極として使用したニッケル母材電極の少なくとも一種を用いる。(C)陽極として使用されたニッケル母材電極は通常、熔融塩電解工程に伴い一部が溶解し、消耗する。このため(C)陽極として使用されたニッケル母材電極を以下では「(C)消耗電極」ともいう。本製造方法により製造された電極を「再生電極」ともいう。

- [0043] 本発明の電極製造工程において、(A) ニッケル析出成分をニッケルメッキ浴中に可溶性陽極として配置して当該(A) ニッケル析出成分をメッキ浴中に溶解し、陰極板にニッケルを電着させてもよい。通常三フッ化窒素製造の際に、陰極としてニッケルを母材とする陰極を用いると、ニッケル母材陽極から溶出したニッケルのうち多くは、当該ニッケル母材陰極表面で還元されて該陰極表面に析出する。従って、このようなニッケル成分を可溶性陽極としたニッケル電解メッキにより、ニッケル再生利用率を高めることができる。
- [0044] 上記(A) 三フッ化窒素の製造で陰極に析出したニッケル成分を該陰極から剥離して可溶性陽極として用いる場合、剥離したニッケル片はそのまま、チタン製バスケットに充填してニッケルメッキ浴に浸漬させても、フッ素含有量の低い本発明の電極を得ることができる。しかしながら、得られる電極のフッ素含有量を更に低下させる観点やメッキ浴の汚染を防止する観点から、剥離したニッケル片は、フッ化ニッケル等のフッ素成分を除去した後、チタン製バスケットに充填してニッケルメッキ浴に浸漬させてもよい。この除去工程としては、水又は温水洗浄やアルカリ水溶液による中和洗浄等の処理が挙げられる。
- [0045] 通常、ニッケルメッキにおいて可溶性陽極に用いるニッケルには溶解性を向上させるために硫黄などの添加物が含まれている。しかし、本発明で可溶性陽極に使用するニッケル成分、特に上記(A) 及び(B) のニッケル成分は溶解性を改善するための添加物を必要とせず、そのまま使用できる。ニッケル成分に含まれる硫黄含有量は例えば好ましくは0.01質量%以下であり、より好ましくは0.005質量%以下である。この硫黄含有量は、本発明の電極における硫黄の測定方法として上述した方法と同様の方法で測定できる。
- [0046] また三フッ化窒素の製造の際に陰極としてニッケル母材陰極を用いた場合は、(A) 陰極に析出したニッケル成分を、該陰極から剥離して回収するのに代えて、又は加えて、三フッ化窒素の製造でニッケルが析出したニッケル

母材陰極をそのままの形態で、再生電極作製の溶解ニッケル用電極として用いることもできる。このときは、メッキ浴にフッ素成分等の不純物が混入する可能性が高くなるが、上述した通りフッ化ニッケル等のフッ素成分はメッキ浴に溶解しない。このためフィルターを使用して除去することにより、メッキ浴を繰り返し使用することができる。

[0047] また、本発明においては、(B) 三フッ化窒素の製造時に熔融塩中に沈降したニッケル成分をニッケル電解メッキの可溶性陽極として用いてもよい。この場合は水又は温水洗浄やアルカリ水溶液による中和洗浄等の処理をした後にニッケル沈降成分を固化することが好ましい。ニッケル沈降成分を固化する方法としては、不活性ガス雰囲気下または真空中で加熱乾燥する等が挙げられる。

[0048] 前記の(C) 消耗電極は、本発明の電極製造工程において、三フッ化窒素の製造で使用したそのままの形態でニッケルメッキ浴中に可溶性陽極として配置することもできるし、ニッケル片としてチタン製バスケットに充填してニッケルメッキ浴に浸漬させた状態で可溶性陽極として配置することも可能である。

[0049] 前記の(C) 消耗電極は、本発明の電極製造工程において、ニッケルメッキ浴中において陰極として配置することで、再生電極の母材として使用することもできる。通常、電気分解では電極の端部に電流が集中するため、三フッ化窒素の製造では長時間電気分解を継続すると陽極は端部より溶出し、電極面積が縮小する。そのため、(C) 消耗電極を再生電極の母材として使用する場合は、電着後の電極形状を制御するため、三フッ化窒素製造において使用前の電極面積を20%以上、更に好ましくは40%以上に保った状態で、電気分解を終了することが好ましい。

[0050] 特にニッケル電解メッキの可溶性陽極としては、上記(A) 陰極に析出したニッケル成分を用いることが最も好ましい。

[0051] 本発明の製造方法におけるニッケル電解メッキの陰極及び陽極の代表的な組み合わせの例を以下の表1に挙げる。本発明では、下記(1)～(4)の

何れの組み合わせを採用することも可能である。

[0052]

[表1]

	メッキ時の陽極	メッキ時の陰極
(1)	(C) 消耗電極	(C) 消耗電極 又は 新品のニッケル
(2)	(A) ニッケル析出成分 (陰極から剥離した成分)	(C) 消耗電極 又は 新品のニッケル
(3)	(A) ニッケル析出成分 (NF ₃ 製造時に使用したニッケル 母材陰極そのもの)	(C) 消耗電極 又は 新品のニッケル
(4)	新品のニッケル	(C) 消耗電極

[0053] 中でもメッキ時の陰極として、三フッ化窒素製造時の (C) 消耗電極を用い、メッキ時の可溶性陽極として、三フッ化窒素製造時の (A) ニッケル析出成分又は (B) 溶融塩中に沈降したニッケル成分を用いることが、三フッ化窒素製造で消耗・溶解したニッケル成分を最大限電極に再利用する点から好ましく、メッキ時の陰極として、上記 (C) 消耗電極を用い、メッキ時の可溶性陽極として、上記 (A) ニッケル析出成分を用いることが、高純度のニッケル母材電極を容易に再生できる点や再生電極を作製するために使用するエネルギーを最小限に抑える点、更には三フッ化窒素製造の低コスト化の点で好ましい。

[0054] ニッケル電解メッキは、ニッケルメッキ浴の pH 及び電流密度を以下の特定範囲にすることで均一な表面を有する電極を容易に得ることができる。電極が均一な表面を有することは、例えば当該電極を三フッ化窒素の製造に使用した場合、電極から発生した三フッ化窒素と水素とが混合して爆発を起こすことを防止しやすいために好ましい。陰極はその一部のみをメッキ浴に浸漬させてもよく、またその全体をメッキ浴に浸漬させてもよい。

[0055] ニッケルメッキ浴の pH は、好ましくは 3.0 以上 6.0 以下であり、より好ましくは 4.5 以上 5.5 以下である。4.5 以上 5.5 以下の間では、ホウ酸の緩衝作用が大きい。pH を 6.0 以下とすることで、水酸化ニッ

ケルが発生して沈殿が生じることを防止できる。pHを3.0以上とすることで伝導度が増加し、電着性不良を抑制できる利点がある。

[0056] ニッケル電解メッキ浴は、電流密度を 1.0 A/dm^2 以上 10.0 A/dm^2 以下とすることが好ましく、 1.0 A/dm^2 以上 2.0 A/dm^2 以下であることがより好ましい。電流密度が 1.0 A/dm^2 以上とすることで電解時間を短縮でき製造効率を高めることができる。電流密度を 2.0 A/dm^2 以下とすることで、陰極のエッジ部分に析出が集中せず、均一な表面及び厚みの再生電極を作製できる。

[0057] ニッケル電解メッキは、更に、ニッケルメッキ浴中の浴温度及びニッケルイオン濃度を以下の特定範囲にすることで均一な表面を有する電極をより一層容易に得ることができるため好ましい。

[0058] ニッケル電解メッキ浴の浴温度は 40°C 以上 60°C 以下であることが好ましく、 45°C 以上 55°C 以下がより好ましい。浴温度が 40°C 以上であることで硫酸ニッケルの析出を防止できる。浴温度が 60°C 以下であることで水の蒸発を防止し、電解条件の管理が容易となり、更に電解槽に使用する樹脂の劣化を防止しやすいため好ましい。

[0059] ニッケルメッキ浴中のニッケルイオン濃度を 40 g/L 以上 100 g/L 以下とすることが好ましく、より好ましくは 65 g/L 以上 85 g/L 以下である。ニッケルイオン濃度を 40 g/L 以上とすることで、製造時間を短縮でき、また電流効率の向上や電圧向上抑制の利点がある。 100 g/L 以下とすることで、均一な表面を有する電極を得やすい。

[0060] 更に、得られる電極のフッ素含有量を低減する観点から、ニッケルメッキ浴中のフッ素イオン濃度は 10 g/L 以下であることが好ましく、 5 g/L 以下であることがより好ましく、 1 g/L 以下であることが特に好ましい。またこのフッ素イオン濃度はフッ化ニッケルなどのメッキ浴に不溶解の成分は含まない濃度である。メッキ浴中のフッ素イオン濃度はイオンクロマトグラフィーを用いて測定でき、メッキ終了時点で測定することが好ましい。

[0061] ニッケルメッキ浴中のフッ素イオン濃度は、イオンクロマトグラフィーを

用いて測定する。イオンクロマトグラフィーによる測定は、カラムとして例えばサーモフィッシャー社のIonPacAS-18/AG-18（長さ250mm、内径4mm、粒子径7.5 μ m）を用い、溶離液はKOH水溶液を流速1mL/minで流通させて行う。

[0062] 本発明において、メッキ浴の種類に特に制限はなく、硫酸ニッケルと塩化ニッケルの混合液（ワット浴）、又はスルファミン酸ニッケル浴等を用いることができる。温度、pH、電流密度等の電着条件としては、上記の範囲とすることが好ましく、また採用するメッキ浴種に適した条件を用いることができる。例えば、メッキ浴としてワット浴を使用する場合、温度45～60 $^{\circ}$ C、pH3.5～4.5、電流密度2A/dm²未満で電解することが好ましい。

[0063] 以上の本発明の製造方法によれば、均一な電極表面を有し安定した品質の電極を容易に得ることができる。

[0064] 本発明の製造方法で製造した電極は、本発明の製造方法以外の方法で製造した電極に比べて、電解フッ素化に用いた場合の電流効率向上効果が高く、且つ電解フッ素化のコスト低減及び環境負荷の低減を図れることができる。

[0065] 以上のようにして得られた本発明の電極（再生電極）は、上記の種々の電解フッ素化工程に用いることが可能である。特に本発明の電極を、フッ化アンモニウムとフッ化水素を含む熔融塩を含む電解槽に配置して電解法による三フッ化窒素の製造に用いることが、ニッケル電極を用いる要求が強い電解プロセスにおいて高品質の再生電極を使用できるという利点があるために好ましい。再生後、三フッ化窒素製造等の電解フッ素化工程に用いて再度消耗した陽極や、陰極に析出したニッケル成分は、上述した本発明の電極の製造方法により繰り返し再生されて再利用することができる。

[0066] 上記の製造方法により製造された本発明の電極は、電解フッ素化工程における陽極及び陰極の何れに用いられていてもよいが、陽極に用いられることが、繰り返し陽極を再生することによる経済的利点を有するため好ましい。この場合において、電解フッ素化工程に用いられる陰極としては、一般に三

フッ化窒素ガス製造等の電解フッ素化工程に用いられる材料を特に限定なく用いることができる。例えば鉄、スチール、ニッケル、モネル等を使用することができる。ニッケル母材陽極より溶解したニッケル成分を効率よく回収し、ニッケルスラッジの生成を抑制するためには、電解フッ素化工程の陰極として、ニッケル母材電極を使用することが好ましい。

[0067] 例えば、本発明の電極を、アンモニウム塩とフッ化水素を含む熔融塩の電気分解による三フッ化窒素製造に使用する場合において、電解槽としては、三フッ化窒素製造可能な電解槽であれば、特別な構造を有する必要はない。ただし、陽極より溶解したニッケルを効率よく回収し、ニッケルスラッジの生成を抑制するためには内面をポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やパーフルオロアルコキシアルカン（PFA）などのフッ素樹脂で被覆していることが好ましい。

[0068] 例えば、本発明の電極を、アンモニウム塩及びフッ化水素を含む熔融塩の電気分解による三フッ化窒素製造に使用する場合において、電解液としては、通常、フッ化アンモニウムとフッ化水素を含む熔融塩を使用する。電解液の調製方法としては、例えば、アンモニアガスと無水フッ化水素とを直接混合することにより調製、フッ化アンモニウム或いは酸性フッ化アンモニウムと無水フッ化水素とを混合することにより調製する方法等がある。

[0069] 電解液の組成としては $\text{HF} / \text{NH}_4\text{F}$ のモル比は1.5以上2以下が好ましい。該モル比を1.5以上とすることで、電解電圧の上昇を防止でき、かつ、三フッ化窒素の電流効率の低下を防止できるため好ましい。また、モル比が2以下とすることでフッ素ガス生成を防止でき、かつ、HFの蒸気圧の増大を防止でき、生成したガスに同伴されて系外に排出される損出するHF量の抑制できるため好ましい。

[0070] 以上の方法により、アンモニウムとフッ化水素を含む熔融塩の電気分解による三フッ化窒素製造においては、電流密度を $1 \sim 20 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、反応温度は $100 \sim 130^\circ\text{C}$ とすることが、三フッ化窒素を効率的に製造することができるため好ましい。

[0071] 上記の (C) 消耗電極に対し、ニッケル電解メッキによりニッケルを電着させて得られた再生電極は、その質量が、再生前の (C) 消耗電極に比べて 10 質量%以上増加したものであることが好ましい。またニッケル電解メッキにより、(C) 消耗電極の消耗前の初期質量と同じ質量以上となるように質量が増加していることも好ましい。

実施例

[0072] 以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0073] [実施例 1]

(1) ニッケル成分回収 (三フッ化窒素製造)

陽極及び陰極として、それぞれニッケル純度 99 質量%のニッケル板を用い、アンモニアと無水フッ酸により、フッ化アンモニウム-フッ化水素系溶融塩 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 1.8\text{HF}$ を電解槽に調製し、温度 100°C、電流密度 8 A/dm² の条件の溶融塩電解により、電流効率 65% で三フッ化窒素を製造した。この製造時において、陰極に析出したニッケル成分を剥離して回収した。三フッ化窒素製造後の陽極の面積は使用前の電極面積の 70% 以上であった。

(2) 再生電極の製造

硫酸ニッケル 6 水和物 170 g、塩化ニッケル 6 水和物 32 g、及びホウ酸 21 g を純水 0.7 L に溶解し、メッキ浴を調製した。陰極としてニッケル純度 99 質量%のニッケル電極をその全体がメッキ浴に浸漬するように配置し、陽極として (1) で回収したニッケル剥離片 (硫黄量: 0.005 質量%以下) をチタン製バスケットに充填して配置した。浴温度 45°C、pH 4、電流密度 2.0 A/dm² で 6 時間電解反応を行ない、陰極であるニッケル板の表面にニッケルメッキを施し、電流効率 99% でニッケル電極を作製した。上記条件のイオンクロマトグラフィーにて測定したところ、終了時点のメッキ浴中のフッ素イオン濃度は 0.1 g/L であった。作製した電極の一部を X 線回折法により分析した結果は金属ニッケルであり、フッ化ニッケル

等のフッ素成分は検出されなかった。上記条件のX線マイクロアナライザ（加速電圧：20 kV）による分析の結果、フッ素は検出されなかった（X線マイクロアナライザによるフッ素の検出限界：質量基準で100 ppm）。電極全体を硝酸及び塩酸に溶解させて上記条件のイオンクロマトグラフィーによる測定に供したところ、溶液中のフッ素イオン濃度から、電極中のフッ素含有量が質量基準で100 ppm以下であることを確認した。

また、作製した再生電極の表面部分の組成を上記条件の高周波誘導プラズマ発光分光分析により測定した。結果を表2に示す。なおメッキした部分全体についても同様の高周波誘導プラズマ発光分光分析を行ったところ、表2と同様の値が得られた。

[0074] [表2]

	Ni	Fe	Si	S	Mn	Cu
	質量%	ppm（質量基準）				
実施例1	>99.9	100	<10	20	400	50
メッキ前の ニッケル板	99.6	900	1100	<100	2200	<100

[0075] [評価例1（三フッ化窒素製造）]

アンモニアと無水フッ酸により、フッ化アンモニウム-フッ化水素系溶融塩 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 1.8\text{HF}$ を電解槽に調製した。実施例1で作製した再生電極を該電解槽に陽極として設置し、陰極としてニッケル純度99質量%のニッケル電極を設置した。温度120℃、電流密度5 A/dm²で電解反応を行った結果、電流効率70%で三フッ化窒素を得た。

[0076] [実施例2]

(1) ニッケル成分回収（三フッ化窒素製造）

陽極及び陰極として、それぞれニッケル純度99質量%のニッケル電極を用い、アンモニアと無水フッ酸により、フッ化アンモニウム-フッ化水素系溶融塩 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 1.8\text{HF}$ を電解槽に調製し、温度120℃、電流密度5 A/dm²の条件の溶融塩電解により、電流効率65%で三フッ化窒素を製造し

た。この製造時において、陰極に析出したニッケル成分を剥離して回収した。三フッ化窒素製造後の陽極の面積は使用前の電極面積の50%以上であった。

(2) 再生電極の製造

内面をテフロン（登録商標）で被覆した150L電解槽に硫酸ニッケル6水和物36.1kg、塩化ニッケル6水和物7.1kg、及びホウ酸5.0kgを純水に溶解し、150Lのメッキ浴を調製した。陰極として(1)で陽極に使用した厚さ1cmの消耗電極をその全体がメッキ浴に浸漬するように配置し、陽極として、(1)で回収したニッケル剥離片（硫黄量：0.005質量%以下）を用いて、浴温度50℃、pH4、電流密度1.5A/dm²で65時間電解反応を行ない、陰極である消耗電極表面にニッケルメッキを施し、電流効率99%で厚さ1.5cmの再生電極を作製した。上記条件のイオンクロマトグラフィーにて測定したところ、終了時点のメッキ浴中のフッ素イオン濃度は0.5g/Lであった。得られた再生電極は、陰極として使用した消耗電極に対して、質量が50%増加していた。作製した再生電極の一部をX線回折法により分析した結果は金属ニッケルであり、フッ化ニッケル等のフッ素成分は検出されなかった。上記条件のX線マイクロアナライザ（加速電圧：20kV）による分析の結果、フッ素は検出されなかった（X線マイクロアナライザによるフッ素の検出限界：質量基準で100ppm）。電極全体を硝酸及び塩酸に溶解させて上記条件のイオンクロマトグラフィーによる測定に供したところ、溶液中のフッ素イオン濃度から、電極中のフッ素含有量が質量基準で100ppm以下であることを確認した。

また、作製した再生電極の表面部分の組成を上記条件の高周波誘導プラズマ発光分光分析により測定した。結果を表3に示す。なおメッキした部分全体についても同様の高周波誘導プラズマ発光分光分析を行ったところ、表3と同様の値が得られた。

[0077]

[表3]

	Ni	Fe	Si	S	Mn	Cu
	質量%	ppm (質量基準)				
実施例 2	>99.9	80	<10	<10	300	30
メッキ前の 消耗電極	99.6	800	1000	<100	2200	<100

[0078] [評価例 2 (三フッ化窒素製造)]

アンモニアと無水フッ酸により、フッ化アンモニウム-フッ化水素系溶融塩 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 1.8\text{HF}$ を電解槽に調製した。実施例 2 で作製した再生電極を陽極として該電解槽に設置し、陰極としてニッケル純度が 99 質量%の、実施例 2 の (1) で使用したニッケル片剥離後の陰極を設置し、温度 120°C、電流密度 10 A/dm² で電解反応を行なった結果、電流効率 75% で三フッ化窒素を得た。

[0079] [実施例 3]

(1) ニッケル成分回収 (三フッ化窒素製造)

実施例 2 と同様にした。

(2) 再生電極の製造

実施例 2 の (2) において用いた回収ニッケル成分の代わりに、実施例 3 の (1) の三フッ化窒素の製造に使用した陰極そのものを溶解用ニッケルとして陽極に用いた以外は、実施例 2 と同一の条件により再生電極を作製した。得られた再生電極は、陰極として使用した消耗電極に対して、質量が 90% 増加していた。上記条件のイオンクロマトグラフィーにて測定したところ、終了時点のメッキ浴中のフッ素イオン濃度は 0.8 g/L であった。作製した再生電極の一部を X 線回折法により分析した結果は金属ニッケルであり、フッ化ニッケル等のフッ素成分は検出されなかった。上記条件の X 線マイクロアナライザ (加速電圧: 20 kV) による分析の結果、フッ素は検出されなかった (X 線マイクロアナライザによるフッ素の検出限界: 質量基準で 100 ppm)。電極全体を硝酸及び塩酸に溶解させて上記条件のイオンク

ロマトグラフィーによる測定に供したところ、同様に、溶液中のフッ素イオン濃度から、電極中のフッ素含有量が質量基準で100ppm以下であることを確認した。

また、作製した再生電極の表面部分の組成を上記条件の高周波誘導プラズマ発光分光分析により測定した。結果を表4に示す。なお、メッキした部分全体についても同様の高周波誘導プラズマ発光分光分析を行ったところ、表4と同様の値が得られた。

[0080] [表4]

	Ni	Fe	Si	S	Mn	Cu
	質量%	ppm (質量基準)				
実施例3	>99.9	50	<10	<10	30	3
メッキ前の 消耗電極	99.6	800	600	<20	800	100

[0081] [評価例3 (三フッ化窒素製造)]

三フッ化窒素製造用の電解槽に実施例3で作製した再生電極を陽極として設置した以外は、評価例2と同一の条件により三フッ化窒素を製造した結果、電流効率74%で三フッ化窒素を得た。

[0082] [比較例1・比較評価例1]

アンモニアと無水フッ酸により、フッ化アンモニウム-フッ化水素系熔融塩 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 1.8\text{HF}$ を電解槽に調製し、陽極・陰極ともにニッケル電極を使用して30日間電解した。陰極におけるフッ素の含有量を上記条件のX線マイクロアナライザ（加速電圧：20kV）により測定したところ質量基準で100,000ppmであり、陰極に析出したニッケル成分が多量のフッ素を含むことが判った。X線回折法による分析により、このフッ素分の大半がフッ化ニッケルであると推測された。

また、電極全体を硝酸及び塩酸に溶解させて上記条件のイオンクロマトグラフィーによる測定に供したところ、溶液中のフッ素イオン濃度から、電極中のフッ素含有量が質量基準で20,000ppmであることを確認した。

陽極、陰極を入替えて電解を再開したところ、電流密度 $5 \text{ A} / \text{d m}^2$ での電圧は通常より 2 V 高く、電流効率 60% であった。

[0083] [評価例 4 (フッ素ガス製造)]

フッ化カリウム-フッ化水素系溶融塩 $\text{KF} \cdot 2 \text{ OHF}$ を電解槽に調製し、陽極に炭素電極、陰極に実施例 2 で作製したニッケル再生電極を使用して、電流密度 $8 \text{ A} / \text{d m}^2$ で 30 日間電解した結果、電流効率 95% でフッ素ガスを得た。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明の電極により、電流効率よく低コスト且つ安全な電解フッ素化を実現できる。

また本発明の電極の製造方法により、環境負荷及び製造コストを低減しながら工業的に有利に上記電極を製造できる。

また本発明の再生電極の製造方法により、電解フッ素化工程において消耗した電極を、従来よりも環境負荷及び製造コストを低減しながら工業的に有利に再生できる。

本発明の電極の製造方法及び再生電極の製造方法は、電解フッ素化用のニッケル電極の製造に、該用途に用いたニッケル消耗電極やその溶解成分を用いることで、電解フッ素化のコストを大幅に削減できるだけでなく、大量の廃棄物を削減でき、環境面の観点から非常に好ましい。

請求の範囲

- [請求項1] 電解によって化合物をフッ素化するための電極であって、
ニッケルを母材とし、フッ素の含有量が1,000ppm未満である電極。
- [請求項2] 少なくとも表面部分において、ニッケルの含有量が99質量%以上であり、鉄の含有量が400ppm以下であり、銅の含有量が250ppm以下であり、マンガンの含有量が1000ppm以下である、請求項1に記載の電極。
- [請求項3] 前記電極が、
ニッケルを母材とする陽極を用いた熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する工程において、陰極に析出したニッケル成分、若しくは熔融塩中に沈降したニッケル成分、又は、消耗した前記陽極を、電解ニッケルメッキ法に供することにより得られたものである、請求項1又は2に記載の電極。
- [請求項4] 前記電極が、前記工程において陰極に析出したニッケル成分を、電解ニッケルメッキ法により、ニッケル母材に電着させて得られたものである、請求項3に記載の電極。
- [請求項5] 三フッ化窒素の製造に用いられるものである、請求項1ないし3の何れか1項に記載の電極。
- [請求項6] ニッケル母材をニッケルメッキ浴中に陰極として配置し、電解ニッケルメッキ法によって該ニッケル母材にニッケルメッキを施す電極の製造方法であって、以下(1)又は(2)を行う、電極の製造方法。
(1) ニッケルメッキ浴中に陽極として配置するニッケル成分として、
ニッケルを母材とする陽極を用いた熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する工程において、陰極に析出したニッケル成分、若しくは熔融塩中に沈降したニッケル成分を用いるか、又は、該工程において陽極として使用したニッケル母材電極を用いる。

(2) ニッケルメッキ浴中に陰極として配置するニッケル母材として、熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する工程において陽極として使用したニッケル母材電極を用いる。

[請求項7] 前記の三フッ化窒素を製造する工程において陰極としてニッケル母材電極を用い、前記のニッケルメッキにおいて、当該陰極に析出したニッケル成分を用いる、請求項6に記載の電極の製造方法。

[請求項8] 前記ニッケルメッキにおいて、メッキ浴のpHを1.0以上5.0以下とし、電流密度1.0A/dm²以上6.0A/dm²以下とする、請求項6又は7に記載の電極の製造方法。

[請求項9] 前記ニッケルメッキにおけるメッキ浴中のフッ素イオン濃度が10g/L以下である、請求項6～8の何れか1項に記載の電極の製造方法。

[請求項10] 電解によって化合物をフッ素化するために陽極として用いられてニッケルが消耗したニッケル母材電極を再生する、再生電極の製造方法であって、

ニッケルを母材とする陽極を用いた熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する工程において陰極に析出した、又は熔融塩中に沈降したニッケル成分を熔融塩中から回収する工程と、

回収した前記ニッケル成分を、前記消耗したニッケル母材電極の表面に電着することにより、該ニッケル母材電極を再生する工程と、を有する、再生電極の製造方法。

[請求項11] 請求項10に記載の製造方法により再生した電極を、熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する際の陽極に用い、この際に陰極に析出したニッケル成分、又は熔融塩中に沈降したニッケル成分を熔融塩中から回収する工程と、回収した該ニッケル成分を、再生後に消耗した前記電極の表面に電着することにより、該電極を再生する工程と、を有する、再生電極の製造方法。

[請求項12] 請求項10又は11に記載の製造方法により再生した電極であって

、再生前の前記消耗したニッケル母材電極に比べて再生後の質量が10質量%以上増加したものである、再生電極。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/032649

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C25B1/24(2006.01) i, C01B21/083(2006.01) i, C25B11/04(2006.01) i, C25D3/12(2006.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C25B1/24, C01B21/083, C25B11/04, C25D3/12</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2018</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2018</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2018</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018	Registered utility model specifications of Japan	1996-2018	Published registered utility model applications of Japan	1994-2018	
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996										
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018										
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018										
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018										
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X <u>A</u></td> <td>JP 2003-268469 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 25 September 2003, tables 1, 2, paragraphs [0009], [0010], claims 1-2 (Family: none)</td> <td align="center">1-2, 5 <u>3-4, 6-12</u></td> </tr> <tr> <td align="center">X <u>A</u></td> <td>JP 11-335882 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 07 December 1999, claim 1, paragraph [0010] (Family: none)</td> <td align="center">1-2, 5 <u>3-4, 6-12</u></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X <u>A</u>	JP 2003-268469 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 25 September 2003, tables 1, 2, paragraphs [0009], [0010], claims 1-2 (Family: none)	1-2, 5 <u>3-4, 6-12</u>	X <u>A</u>	JP 11-335882 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 07 December 1999, claim 1, paragraph [0010] (Family: none)	1-2, 5 <u>3-4, 6-12</u>
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X <u>A</u>	JP 2003-268469 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 25 September 2003, tables 1, 2, paragraphs [0009], [0010], claims 1-2 (Family: none)	1-2, 5 <u>3-4, 6-12</u>									
X <u>A</u>	JP 11-335882 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 07 December 1999, claim 1, paragraph [0010] (Family: none)	1-2, 5 <u>3-4, 6-12</u>									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 19.09.2018</p>		<p>Date of mailing of the international search report 02.10.2018</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/032649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>A</u>	JP 2006-336035 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 14 December 2006, paragraph [0023], claims (Family: none)	1-2, 5 <u>3-4, 6-12</u>
A	JP 2000-103609 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 11 April 2000, claim 1, examples (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25B1/24(2006.01)i, C01B21/083(2006.01)i, C25B11/04(2006.01)i, C25D3/12(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. C25B1/24, C01B21/083, C25B11/04, C25D3/12

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 A	JP 2003-268469 A (三菱マテリアル株式会社) 2003.09.25, 表1-2、第 [0009] - [0010] 段落、請求項1-2 (ファミリーなし)	1-2, 5 <u>3-4, 6-12</u>
X A	JP 11-335882 A (三井化学株式会社) 1999.12.07, 請求項1、第 [0010] 段落 (ファミリーなし)	1-2, 5 <u>3-4, 6-12</u>

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

「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
 「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
 「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)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
 「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
 「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
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.2018

国際調査報告の発送日

02.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

國方 康伸

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

6217

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
X <u>A</u>	JP 2006-336035 A (三井化学株式会社) 2006. 12. 14, 第 [0023] 段落、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2, 5 <u>3-4, 6-12</u>
A	JP 2000-103609 A (三井化学株式会社) 2000. 04. 11, 請求項 1、実施例 (ファミリーなし)	1-12