



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110651069 A

(43)申请公布日 2020.01.03

(21)申请号 201880032209.2

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

(22)申请日 2018.09.03

代理人 张楠

(30)优先权数据

2017-171456 2017.09.06 JP

(51)Int.Cl.

G25B 1/24(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.11.15

C01B 21/083(2006.01)

G25B 11/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/032649 2018.09.03

G25D 3/12(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/049834 JA 2019.03.14

(71)申请人 关东电化工业株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 大久保公敬

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

电极及其制造方法以及再生电极的制造方法

(57)摘要

本发明的电解氟化用电极以镍作为母材,氟的含量低于1,000ppm。优选为:至少在表面部分,镍的含量为99质量%以上,铁的含量为400ppm以下,铜的含量为250ppm以下,锰的含量为1000ppm以下。本发明的电极的制造方法将镍母材电极作为阴极配置在镍镀浴中,通过电解镀镍法对该镍母材电极实施镀镍,并且,(1)作为阳极,使用在利用使用了镍母材阳极的熔融盐电解的三氟化氮制造工序中在阴极析出的镍成分或在熔融盐中沉降的镍成分、或者该镍母材阳极,或者,(2)作为阴极,使用该镍母材阳极。

1. 一种电极,其是用于通过电解将化合物氟化的电极,其中,以镍作为母材,氟的含量低于1,000ppm。
2. 根据权利要求1所述的电极,其中,至少在表面部分,镍的含量为99质量%以上,铁的含量为400ppm以下,铜的含量为250ppm以下,锰的含量为1000ppm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的电极,其中,所述电极是通过将在通过使用以镍作为母材的阳极的熔融盐电解来制造三氟化氮的工序中在阴极析出的镍成分或在熔融盐中沉降的镍成分、或者消耗过的所述阳极供于电解镀镍法而得到的电极。
4. 根据权利要求3所述的电极,其中,所述电极是使所述工序中在阴极析出的镍成分通过电解镀镍法电沉积于镍母材上而得到的电极。
5. 根据权利要求1至3中任一项所述的电极,其是用于三氟化氮的制造的电极。
6. 一种电极的制造方法,其是将镍母材作为阴极配置在镍镀浴中、且通过电解镀镍法对该镍母材实施镀镍的电极的制造方法,所述制造方法进行以下(1)或(2),
  - (1) 作为在镍镀浴中作为阳极配置的镍成分,  
使用在通过使用以镍作为母材的阳极的熔融盐电解来制造三氟化氮的工序中在阴极析出的镍成分或在熔融盐中沉降的镍成分、或者使用该工序中作为阳极使用的镍母材电极;
  - (2) 作为在镍镀浴中作为阴极配置的镍母材,  
使用在通过熔融盐电解来制造三氟化氮的工序中作为阳极使用的镍母材电极。
7. 根据权利要求6所述的电极的制造方法,其中,在所述的制造三氟化氮的工序中使用镍母材电极作为阴极,在所述的镀镍中,使用该阴极析出的镍成分。
8. 根据权利要求6或7所述的电极的制造方法,其中,在所述镀镍中,将镀浴的pH设定为1.0以上且5.0以下,将电流密度设定为1.0A/dm<sup>2</sup>以上且6.0A/dm<sup>2</sup>以下。
9. 根据权利要求6~8中任一项所述的电极的制造方法,其中,所述镀镍中的镀浴中的氟离子浓度为10g/L以下。
10. 一种再生电极的制造方法,其是将为了通过电解将化合物氟化而用作阳极且消耗了镍的镍母材电极进行再生的再生电极的制造方法,其具有以下工序:  
将在通过使用以镍作为母材的阳极的熔融盐电解来制造三氟化氮的工序中在阴极析出的镍成分或在熔融盐中沉降的镍成分从熔融盐中进行回收的工序;和  
通过将所回收的所述镍成分电沉积于所述消耗过的镍母材电极的表面,从而将该镍母材电极进行再生的工序。
11. 一种再生电极的制造方法,其具有以下工序:  
将通过权利要求10所述的制造方法再生的电极用于通过熔融盐电解来制造三氟化氮时的阳极,将此时在阴极析出的镍成分或在熔融盐中沉降的镍成分从熔融盐中进行回收的工序;和  
通过将所回收的该镍成分电沉积于再生后消耗过的所述电极的表面,从而将该电极再生的工序。
12. 一种再生电极,其是通过权利要求10或11所述的制造方法再生的电极,与再生前的所述消耗过的镍母材电极相比,再生后的质量增加了10质量%以上。

## 电极及其制造方法以及再生电极的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及以镍作为母材且用于通过电解将化合物氟化的电极及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 以往,在通过电解将化合物氟化的工序(以下,也称为“电解氟化工序”)中,大多使用以镍作为母材的电极(以下,也称为“镍母材电极”)。

[0003] 对于电解氟化工序之一,可列举出三氟化氮的制造。对于利用电解法的三氟化氮的制造,通过例如氟化铵-氟化氢系熔融盐电解,利用以下的反应式来制造三氟化氮。在阳极使用碳的情况下,副产四氟化碳,但在阳极使用镍的情况下,没有该副产物的生成,能够制造高纯度的三氟化氮。

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

[0005] (阴极)  $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2$

[0006] 但是,对于镍阳极,在三氟化氮制造工序等电解氟化工序中,一边通过电解消耗通电量的百分之几一边进行溶解。因此,若继续长时间的电解,则阳极消耗,电极的更新变得必要。

[0007] 由于这样的情况,要求可对电解氟化工序提供高的电流效率的高品质且廉价的电解氟化用镍电极及其制造方法。

[0008] 例如在专利文献1中报道了一种方法,其中,在上述的利用熔融盐电解的三氟化氮制造工序中,使用金属镍作为阳极及阴极,并且定期地切换阳极及阴极来进行电解。

[0009] 另外在专利文献2及3中提出了一种镍污泥(sludge)的再生方法,其中,在三氟化氮的制造中产生的污泥的再循环中,将含有的酸性氟化铵除去,通过铸造来形成电极板。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2000-103609号公报

[0013] 专利文献2:韩国专利第10-1200185

[0014] 专利文献3:韩国专利第10-1217951

### 发明内容

[0015] 然而,如专利文献1那样,在定期地切换阳极及阴极来进行电解的情况下,在三氟化氮制造时溶解的镍在阴极板上析出时,析出形状不一定,特别是有时相对于阴极板在垂直方向上以枝状析出。在三氟化氮的制造中使用那样的电极的情况下,存在由电极产生的三氟化氮与氢混合而成为引起爆炸的原因等危险性高这样的问题(例如参照日本特开平11-335882号公报)。另外,由于在阴极板上析出的镍中包含氟化镍那样的含氟金属盐,所以在直接作为阳极使用时存在三氟化氮制造的电流效率下降等问题。

[0016] 另外,在专利文献2及3中对于酸性氟化铵的除去进行了记载,但关于氟化镍那样的含氟金属盐没有任何记载,甚至没有考虑包含该金属盐的全部氟成分的降低。另外在专

利文献2及3中,为了由污泥铸造电极而需要熔融至镍的熔点,存在作业繁杂且需要特殊的设备等问题。

[0017] 本发明的目的是解决上述那样的由以往的方法引起的问题,提供在供于电解氟化时能够电流效率良好地进行低成本并且安全的电解反应的电极。

[0018] 另外,本发明的目的是提供与以往相比能够降低环境负荷及制造成本、同时在工业上有利地制造上述电极的电极的制造方法。

[0019] 另外,本发明的目的是提供与以往相比能够降低环境负荷及制造成本、同时将在电解氟化工序中消耗过的电极在工业上有利地进行再生的再生电极的制造方法。

[0020] 本发明人等为了解决上述目的而进行了深入研究,结果发现,可以通过使用以镍作为母材、且将氟成分设定为特定量以下的电极而电流效率良好地实现低成本并且安全的电解氟化。

[0021] 另外,本发明人等发现,通过将在利用熔融盐电解来制造三氟化氮的过程中消耗过的镍阳极或从阳极溶出的镍成分回收并供于镍电镀覆,能够以低成本并且在降低环境负荷的同时制造上述的电极。

[0022] 本发明是基于上述见识的发明,提供一种电极,

[0023] 其是用于通过电解将化合物氟化的电极,

[0024] 以镍作为母材,氟的含量以质量基准计低于1,000ppm。

[0025] 另外本发明提供一种电极的制造方法,其是通过电镀镍法对镍母材实施电镀镍的电极的制造方法,进行以下(1)或(2)中的任一者。

[0026] (1)作为在镍镀浴中作为可溶性阳极而含有的镍成分,

[0027] 使用在通过使用以镍作为母材的阳极的熔融盐电解来制造三氟化氮的工序中在阴极析出的镍成分或在熔融盐中沉降的镍成分、或者使用该工序中作为阳极使用的镍母材电极。

[0028] (2)作为在镍镀浴中作为阴极配置的镍母材,使用在通过熔融盐电解来制造三氟化氮的工序中作为阳极使用的镍母材电极。

[0029] 另外本发明提供一种再生电极的制造方法,其是将为了通过电解将化合物氟化而作为阳极使用且消耗了镍的镍母材电极进行再生的再生电极的制造方法,其具有以下工序:

[0030] 将在通过使用以镍作为母材的阳极的熔融盐电解来制造三氟化氮的工序中在阴极析出或在熔融盐中沉降的镍成分从熔融盐中进行回收的工序;和

[0031] 通过将所回收的上述镍成分电沉积于上述消耗过的镍母材电极的表面,从而将该电极再生的工序。

## 具体实施方式

[0032] 以下,对本发明的电极及其制造方法以及再生电极的制造方法进行详细说明。本发明的范围并限于以下说明的范围,可以在不损害本发明的主旨的范围内进行变更。

[0033] 本发明的电极被用于通过电解将化合物氟化的工序即电解氟化工序。本发明的电极特别适宜用于利用熔融盐电解的氟化工序。

[0034] 作为电解氟化工序,可列举出:通过使氟化氢与作为基质的化合物的混合物、或包

含氟化氢的电解液发生电解反应,从而将作为基质的化合物的一部分置换成氟原子、或者产生氟的工序。作为基质的化合物,可列举出氟化铵等无机化合物或羧酸、酮、醚、酰胺等各种有机化合物、或无水氢氟酸等。

[0035] 通过氟化铵等铵盐为基质的电解氟化工序,可得到三氟化氮等氮氟化物。另外,通过有机化合物为基质的电解氟化工序,可得到有机氟化化合物。进而,通过将无水氢氟酸和氟化钾等熔融盐进行电解,可得到氟气。

[0036] 在电解氟化工序中本发明的电极可以作为阳极使用,也可以作为阴极使用。

[0037] 本发明的电极以镍作为母材。所谓以镍作为母材是指以镍作为主要材料。本说明书中,以下将以镍作为母材的电极简称为“镍母材电极”。镍的纯度为90质量%以上的情况符合“以镍作为主要材料”。因此,在本说明书中,所谓镍母材,进一步具体而言是指含有90质量%以上的镍的材料。

[0038] 电极中的镍的量可以通过高频感应等离子体发射光谱分析来测定。作为具体的测定装置,可以使用岛津制作所公司制的ISPS-8100。电极只要用水或醇、丙酮等充分洗涤并使其干燥后,使其整体溶解于硝酸及盐酸的混合液中,供于高频感应等离子体发射光谱分析即可。

[0039] 本发明的电极的氟的含量以质量基准计低于1,000ppm。由此能够提高使用了本发明的电极的电解氟化的电流效率。电极的氟含量更优选为500ppm以下,更优选为100ppm以下,特别优选为50ppm以下。氟含量越低越优选。

[0040] 氟含量低于上述的上限以及为上述的上限以下的电极可以通过后述的本发明的电极的适宜的制造方法来得到。

[0041] 上述的电极的氟含量可以通过离子色谱法来测定。在通过离子色谱法来测定电极中的氟的量的情况下,只要使将电极表面用水或醇、丙酮等充分洗涤并使其干燥后的电极整体溶解于硝酸及盐酸的混合液中,供于离子色谱法即可。使用例如Thermo Fisher Scientific公司的IonPacAS-18/AG-18(长度为250mm、内径为4mm、粒径为7.5 $\mu$ m)作为柱,使作为洗脱液的KOH水溶液以流速1mL/min流通来进行。

[0042] 本发明的电极的氟含量也可以使用X射线微分析仪进行测定。

[0043] X射线微分析仪是测定加速电压为5~20kV的范围的任意部位的组成。只要将电极表面用水或醇、丙酮等充分洗涤并使其干燥后供于利用X射线微分析仪的测定即可。作为X射线微分析仪,使用例如堀场制作所公司制X-act。测定部位可以是电极表面的任意的部位,但在通过镀覆来制造电极的情况下,优选对镀覆部位的表面进行测定。本发明的电极的用X射线微分析仪测定的氟的含量也优选为上述作为优选的氟的含量所列举出的各上限以下。即,在用X射线微分析仪进行测定时,氟的含量以质量基准计为1000ppm以下,更优选为100ppm以下,特别优选为50ppm以下。

[0044] 另外,氟化镍等氟成分的有无也可以通过X射线衍射测定来确认。X射线衍射测定使用例如Bruker AXS社制X射线衍射装置(D8ADVANCE/V)。供于X射线衍射测定的试样通过手动或机械进行粉碎来制备。

[0045] 对于电极,通过镍的纯度高,从而在作为电解氟化工序的阳极使用时,电极成分的溶出得到抑制而寿命变长。由此除了能够减少电极的更换作业以外,还能够提高电解氟化时的电流效率或产生的氟化物的纯度。另外电极的镍纯度高能够防止污染电解氟化中的电

解液。进而，如后所述，在通过镀镍来制造本发明的电极的情况下，还能够防止镍镀浴的污染。

[0046] 从这些观点出发，本发明的电极优选镍纯度为90质量%以上，特别是镍纯度为99质量%以上从提高电解氟化工序中的电流效率的方面出发优选，更优选镍纯度为99.5质量%以上。这里所谓的镍纯度，通过测定表面部分的成分便可作为电极组成的指标，所以在本发明中，只要在表面部分达成即可。在本说明书中，所谓表面部分是距离表面为10 $\mu$ m以下的厚度部分。

[0047] 电极表面部分中的镍的纯度可以通过高频感应等离子体发射光谱分析来测定。作为高频感应等离子体发射光谱分析装置，使用例如岛津制作所公司制ISPS-8100。电极只要用水或醇、丙酮等充分洗涤并使其干燥后，将表面部分剥离，使所得到的剥离片溶解于硝酸及盐酸的混合液中，供于高频感应等离子体发射光谱分析即可。剥离部位可以是表面的任意的部位，但在通过镀覆来制造电极的情况下，优选将镀覆部位的表面部分剥离。

[0048] 从提高电解氟化工序中的电流效率的方面或产生的氟化物的纯度、防止电解液的污染等方面出发，本发明的电极优选除镍以外的元素的含量低。

[0049] 例如，对于本发明的电极，从抑制电解液中的污泥的生成的方面出发，铁的含量以质量基准计优选为400ppm以下，更优选为200ppm以下，特别优选为100ppm以下。铁的含量越低越优选，但作为检测极限，以质量基准计为3ppm。上述铁含量只要在电极的表面部分达成即可。

[0050] 从同样的观点出发，本发明的电极从防止电解液的污染的方面出发，铜的含量以质量基准计优选为250ppm以下，更优选为200ppm以下，特别优选为100ppm以下。铜的含量越低越优选，但作为检测极限，以质量基准计为1ppm。上述铜含量只要在电极的表面部分达成即可。

[0051] 从同样的观点出发，本发明的电极从防止电解液的污染的方面出发，锰的含量以质量基准计优选为1000ppm以下，更优选为800ppm以下，特别优选为500ppm以下。锰的含量越低越优选，但作为检测极限，以质量基准计为1ppm。上述锰含量只要在电极的表面部分达成即可。

[0052] 进而，本发明的电极的硅的含量以质量基准计为300ppm以下从提高电解氟化工序中的电流效率的方面或抑制产生的氟化物的纯度下降的方面出发优选。从该观点出发，硅的含量以质量基准计更优选为100ppm以下，特别优选为50ppm以下。作为硅的检测极限，以质量基准计为10ppm。上述硅含量只要在电极的表面部分达成即可。

[0053] 另外本发明的电极的硫的含量以质量基准计为100ppm以下从提高电解氟化工序中的电流效率的方面或抑制产生的氟化物的纯度下降的方面出发优选。从该观点出发，硫的含量以质量基准计更优选为50ppm以下，特别优选为10ppm以下。作为电极的硫的检测极限，以质量基准计为10ppm。上述硫含量只要在电极的表面部分达成即可。

[0054] 镍纯度为上述下限以上、且铁、铜、锰、硅及硫含量为上述各上限以下的电极可以通过后述的电极的适宜的制造方法而得到。

[0055] 在本说明书中，上述的铁、铜、锰、硅及硫的含量可以通过高频感应等离子体发射光谱分析来测定。作为高频感应等离子体发射光谱分析装置，使用例如岛津制作所公司制ISPS-8100。电极只要用水或醇、丙酮等充分洗涤并使其干燥后，将表面部分剥离，使所得到

的剥离片溶解于硝酸及盐酸的混合液中,供于高频感应等离子体发射光谱分析即可。剥离部位可以是表面的任意的部位,但在通过镀覆来制造电极的情况下,优选将镀覆部位的表面部分剥离。

[0056] 进而,在本发明的电极是通过对镍母材实施镀镍来制造的情况下,并不限于距离表面为10 $\mu$ m的部分,也可以从电极上将通过镀覆而电沉积的部分的整体或其一部分剥离,将该剥离的部分按照上述的方法供于高频感应等离子体发射光谱分析。在该情况下测定的铁、铜、锰、硅及硫各自的含量也优选为上述的作为优选的铁、铜、锰、硅及硫的各含量所列举出的各上限以下。即,在像那样测定时,铁的含量优选为400ppm以下、特别是200ppm以下、尤其是100ppm以下,铜的含量优选为250ppm以下、特别是200ppm以下、尤其是100ppm以下,锰的含量优选为1000ppm以下、特别是800ppm以下、尤其是500ppm以下,硅的含量优选为300ppm以下、特别是100ppm以下、尤其是50ppm以下,硫的含量优选为100ppm以下、特别是50ppm以下、尤其是10ppm以下。

[0057] 需要说明的是,通过镀覆而电沉积的部分的量除了重量变化以外,还可以由厚度的变化量等求出。

[0058] 本发明的电极的形状没有特别限定,也可以是板状、网状(网眼)、格子状、开孔面状、梳状、羊肠状、帘状、棉花状、箔状、棒状、管状、用冲孔加压的模具进行开孔加工而得到的形状等中的任一者。

[0059] 以下说明本发明的电极的适宜的制造方法。

[0060] 本制造方法是一种电极的制造方法,其是将镍母材配置在镍镀浴中作为阴极、且通过电解镀镍法对该镍母材实施镀镍的电极的制造方法,该制造方法进行以下(1)或(2)。

[0061] (1)作为在镍镀浴中作为可溶性阳极而含有的镍成分,

[0062] 使用在通过使用以镍作为母材的阳极的熔融盐电解来制造三氟化氮的工序中(A)在阴极析出的镍成分、或(B)在熔融盐中沉降的镍成分,或者使用(C)作为阳极使用的镍母材电极。

[0063] (2)作为在镍镀浴中作为阴极配置的镍母材,使用(C)在通过熔融盐电解来制造三氟化氮的工序中作为阳极使用的镍母材电极。

[0064] 作为在镍镀浴中作为阴极配置的镍母材的形状,可列举出与作为上述电极的形状的例子所列举出的形状同样的那些。

[0065] 利用熔融盐电解的三氟化氮制造工序中使用的镍母材电极中含有的氟化镍等氟成分难以溶解于镍镀浴中。因此,通过本制造方法,能够容易地得到氟含量为特定量以下的镍母材电极。另外,根据本制造方法,容易通过与镍的氧化还原电位的差异来防止铁、铜、锰、硅及硫等一般的镍杂质的混入,能够制造至少在表面部分中这些杂质少的电极。

[0066] 通过本制造方法得到的本发明的电极在能够兼顾使用本发明的电极时的电流效率提高和使用本发明的电极时的低成本化或环境负荷的降低的方面优选。

[0067] 从得到性能良好的电极的观点出发,在镍镀浴中作为阴极配置的镍母材优选镍纯度为90质量%以上,更优选为99质量%以上,尤其优选为99.5质量%以上。

[0068] 在通过使用镍母材电极作为阳极的熔融盐电解来制造三氟化氮的情况下,该镍母材电极的镍消耗,同时被阴极还原的镍成分析出。另外镍成分在熔融盐中沉降而成为污泥。本制造方法中,使用上述的三氟化氮制造工序中的(A)在阴极析出的镍成分(包含阴极其本

身、以下也简称为“(A) 镍析出成分”)、(B) 在熔融盐中沉降的镍成分(以下也简称为“(B) 镍沉降成分”)及(C) 作为阳极使用的镍母材电极中的至少一种。(C) 作为阳极使用的镍母材电极通常伴随熔融盐电解工序而其一部分溶解、消耗。因此以下也将(C) 作为阳极使用的镍母材电极称为“(C) 消耗电极”。也将通过本制造方法而制造的电极称为“再生电极”。

[0069] 在本发明的电极制造工序中,也可以将(A) 镍析出成分配置在镍镀浴中作为可溶性阳极而使该(A) 镍析出成分溶解于镀浴中,使镍电沉积于阴极板上。通常在三氟化氮制造时,若使用以镍作为母材的阴极作为阴极,则从镍母材阳极溶出的镍中的大多数在该镍母材阴极表面被还原而在该阴极表面析出。因此,通过以这样的镍成分作为可溶性阳极的镍电解镀覆,能够提高镍再生利用率。

[0070] 在将上述(A) 在三氟化氮的制造中在阴极析出的镍成分从该阴极剥离而作为可溶性阳极使用的情况下,即使所剥离的镍片直接填充于钛制篮中并使其浸渍于镍镀浴中,也能够得到氟含量低的本发明的电极。然而,从使所得到的电极的氟含量进一步下降的观点或防止镀浴的污染的观点出发,所剥离的镍片也可以在将氟化镍等氟成分除去后,填充到钛制篮中并使其浸渍于镍镀浴中。作为该除去工序,可列举出水或温水洗涤或利用碱水溶液的中和洗涤等处理。

[0071] 通常,在镀镍中用于可溶性阳极的镍中为了提高溶解性而包含硫等添加物。但是,本发明中用于可溶性阳极的镍成分、特别是上述(A) 及(B) 的镍成分不需要用于改善溶解性的添加物,可以直接使用。镍成分中包含的硫含量例如优选为0.01质量%以下,更优选为0.005质量%以下。该硫含量可以通过与作为本发明的电极中的硫的测定方法在之前叙述的方法同样的方法来测定。

[0072] 另外在三氟化氮的制造时使用镍母材阴极作为阴极的情况下,也可以代替将(A) 在阴极析出的镍成分从该阴极剥离并回收、或除此以外,将在三氟化氮的制造中镍析出后的镍母材阴极以原本的形态作为再生电极制作用的溶解镍用电极使用。此时,氟成分等杂质混入镀浴中的可能性变高,但如上所述氟化镍等氟成分不会溶解于镀浴中。因此通过使用过滤器来除去,可以将镀浴重复使用。

[0073] 另外,在本发明中,也可以使用(B) 在三氟化氮的制造时在熔融盐中沉降的镍成分作为镍电解镀覆的可溶性阳极。在该情况下,优选在进行水或温水洗涤或利用碱水溶液的中和洗涤等处理后将镍沉降成分固化。作为将镍沉降成分固化的方法,可列举出在不活泼气体气氛下或真空下加热干燥等。

[0074] 上述的(C) 消耗电极在本发明的电极制造工序中,可以在三氟化氮的制造中使用的原本的形态配置于镍镀浴中作为可溶性阳极,也可以以作为镍片填充到钛制篮中并使其浸渍于镍镀浴中的状态作为可溶性阳极来配置。

[0075] 上述的(C) 消耗电极在本发明的电极制造工序中,也可以通过在镍镀浴中作为阴极配置,从而作为再生电极的母材使用。通常,由于在电解中电流集中于电极的端部,所以若在三氟化氮的制造中持续长时间电解,则阳极从端部溶出,电极面积缩小。因此,在使用(C) 消耗电极作为再生电极的母材的情况下,为了控制电沉积后的电极形状,优选在三氟化氮制造中以将使用前的电极面积保持在20%以上、进一步优选40%以上的状态结束电解。

[0076] 特别是作为镍电解镀覆的可溶性阳极,最优选使用上述(A) 在阴极析出的镍成分。

[0077] 以下的表1中列举出本发明的制造方法中的镍电解镀覆的阴极及阳极的代表性组

合的例子。本发明中,可以采用下述(1)~(4)中的任一组合。

[0078] 表1

	镀覆时的阳极	镀覆时的阴极
(1)	(C) 消耗电极	(C) 消耗电极或新品的镍
(2)	(A) 镍析出成分 (从阴极剥离的成分)	(C) 消耗电极或新品的镍
(3)	(A) 镍析出成分 (在NF <sub>3</sub> 制造时使用的 镍母材阴极本身)	(C) 消耗电极或新品的镍
(4)	新品的镍	(C) 消耗电极

[0079] 其中,作为镀覆时的阴极,使用三氟化氮制造时的(C)消耗电极,作为镀覆时的可溶性阳极,使用三氟化氮制造时的(A)镍析出成分或(B)在熔融盐中沉降的镍成分,这从将三氟化氮制造中消耗、溶解的镍成分最大限度地再用于电极的方面出发优选,作为镀覆时的阴极,使用上述(C)消耗电极,作为镀覆时的可溶性阳极,使用上述(A)镍析出成分,这在能够将高纯度的镍母材电极容易地再生的方面或将为了制作再生电极而使用的能量抑制在最小限度的方面、进而在三氟化氮制造的低成本化的方面优选。

[0080] 镍电镀通过将镍镀浴的pH及电流密度设定为以下的特定范围可以容易地得到具有均匀的表面的电极。电极具有均匀的表面由于例如在将该电极用于三氟化氮的制造的情况下,容易防止由电极产生的三氟化氮与氢混合而引起爆炸,所以优选。阴极可以仅其一部分浸渍于镀浴中,另外也可以使其整体浸渍于镀浴中。

[0081] 镍电镀浴的pH优选为3.0以上且6.0以下,更优选为4.5以上且5.5以下。在4.5以上且5.5以下之间时,硼酸的缓冲作用大。通过将pH设定为6.0以下,能够防止产生氢氧化镍而产生沉淀。通过将pH设定为3.0以上,具有传导率增加、能够抑制电沉积性不良的优点。

[0082] 镍电镀浴优选将电流密度设定为1.0A/dm<sup>2</sup>以上且10.0A/dm<sup>2</sup>以下,更优选为1.0A/dm<sup>2</sup>以上且2.0A/dm<sup>2</sup>以下。通过电流密度设定为1.0A/dm<sup>2</sup>以上,能够缩短电解时间而能够提高制造效率。通过将电流密度设定为2.0A/dm<sup>2</sup>以下,析出不会集中于阴极的边缘部分,能够制作均匀的表面及厚度的再生电极。

[0083] 镍电镀通过进一步将镍镀浴中的浴温度及镍离子浓度设定为以下的特定范围,由于能够更进一步容易地得到具有均匀的表面的电极,所以优选。

[0084] 镍电镀浴的浴温度优选为40℃以上且60℃以下,更优选为45℃以上且55℃以下。通过浴温度为40℃以上能够防止硫酸镍的析出。通过浴温度为60℃以下,由于防止水的蒸发、电解条件的管理变得容易、进而容易防止电解槽中使用的树脂的劣化,所以优选。

[0085] 优选将镍镀浴中的镍离子浓度设定为40g/L以上且100g/L以下,更优选为65g/L以上且85g/L以下。通过将镍离子浓度设定为40g/L以上,能够缩短制造时间,另外具有电流效率提高或抑制电压提高的优点。通过设定为100g/L以下,容易得到具有均匀的表面的电极。

[0086] 进而,从降低所得到的电极的氟含量的观点出发,镍镀浴中的氟离子浓度优选为10g/L以下,更优选为5g/L以下,特别优选为1g/L以下。另外该氟离子浓度为在氟化镍等镀浴中不包含不溶解的浓度的浓度。镀浴中的氟离子浓度可以使用离子色谱法来测定,优选

在镀覆结束时刻进行测定。

[0088] 镍镀浴中的氟离子浓度使用离子色谱法进行测定。利用离子色谱法的测定使用例如Thermo Fisher Scientific公司的IonPacAS-18/AG-18(长度为250mm、内径为4mm、粒径为7.5 $\mu\text{m}$ )作为柱,使作为洗脱液的KOH水溶液以流速1mL/min流通来进行。

[0089] 在本发明中,对于镀浴的种类没有特别限制,可以使用硫酸镍与氯化镍的混合液(瓦特浴)、或氨基磺酸镍浴等。作为温度、pH、电流密度等电沉积条件,优选设定为上述的范围,另外可以使用适于所采用的镀浴种的条件。例如,在使用瓦特浴作为镀浴的情况下,优选以温度45~60 $^{\circ}\text{C}$ 、pH3.5~4.5、电流密度低于2A/dm<sup>2</sup>进行电解。

[0090] 根据以上的本发明的制造方法,能够容易地得到具有均匀的电极表面且稳定的品质的电极。

[0091] 通过本发明的制造方法制造的电极与通过本发明的制造方法以外的方法制造的电极相比,用于电解氟化时的电流效率提高效果高,并且能够谋求电解氟化的成本降低及环境负荷的降低。

[0092] 如以上那样操作而得到的本发明的电极(再生电极)能够用于上述的各种电解氟化工序。特别是将本发明的电极配置于含有包含氟化铵和氟化氢的熔融盐的电解槽中而用于利用电解法的三氟化氮的制造由于具有在使用镍电极的要求强的电解工艺中能够使用高品质的再生电极这样的优点,所以优选。再生后,用于三氟化氮制造等电解氟化工序中而再次消耗过的阳极或在阴极析出的镍成分可以通过上述的本发明的电极的制造方法反复再生而再利用。

[0093] 通过上述的制造方法制造的本发明的电极可以用于电解氟化工序中的阳极及阴极中的任一者,但用于阳极由于具有由反复将阳极再生带来的经济优点,所以优选。在该情况下,作为电解氟化工序中使用的阴极,可以没有特别限定地使用一般在三氟化氮气体制造等电解氟化工序中使用的材料。可以使用例如铁、钢、镍、蒙乃尔合金(Monel)等。为了高效地回收从镍母材阳极溶解的镍成分、抑制镍污泥的生成,作为电解氟化工序的阴极,优选使用镍母材电极。

[0094] 例如,在将本发明的电极用于利用包含铵盐和氟化氢的熔融盐的电解的三氟化氮制造中的情况下,作为电解槽,只要是能够制造三氟化氮的电解槽,则不需要具有特殊的结构。但是,为了高效地回收从阳极溶解的镍、抑制镍污泥的生成,优选将内表面以聚四氟乙烯(PTFE)或全氟烷氧基烷烃(PFA)等氟树脂被覆。

[0095] 例如,在将本发明的电极用于利用包含铵盐及氟化氢的熔融盐的电解的三氟化氮制造中的情况下,作为电解液,通常使用包含氟化铵和氟化氢的熔融盐。作为电解液的制备方法,例如有通过将氨气与无水氟化氢直接混合来制备、通过将氟化铵或酸性氟化铵与无水氟化氢混合来制备的方法等。

[0096] 作为电解液的组成,HF/NH<sub>4</sub>F的摩尔比优选为1.5以上且2以下。通过将该摩尔比设定为1.5以上,由于能够防止电解电压的上升,并且能够防止三氟化氮制造的电流效率的下降,所以优选。另外,通过将摩尔比设定为2以下,由于能够防止氟气生成,并且能够防止HF的蒸气压的增大,能够抑制伴随生成的气体排出到体系外的损失的HF量,所以优选。

[0097] 通过以上的的方法,在利用包含铵和氟化氢的熔融盐的电解的三氟化氮制造中,将电流密度设定为1~20A/dm<sup>2</sup>、反应温度设定为100~130 $^{\circ}\text{C}$ 由于能够有效地制造三氟化氮,

所以优选。

[0098] 相对于上述的(C)消耗电极,通过镍电镀覆使镍电沉积而得到的再生电极优选为其质量与再生前的(C)消耗电极相比增加10质量%以上的电极。另外还优选通过镍电镀覆,质量按照成为与(C)消耗电极的消耗前的初期质量相同质量以上的方式增加。

[0099] 实施例

[0100] 以下,通过实施例对本发明进一步进行详细说明,但本发明并不限于以下的实施例。

[0101] [实施例1]

[0102] (1) 镍成分回收(三氟化氮制造)

[0103] 作为阳极及阴极,分别使用镍纯度为99质量%的镍板,利用氨和无水氢氟酸,在电解槽中制备氟化铵-氟化氢系熔融盐 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 1.8\text{HF}$ ,通过温度为 $100^\circ\text{C}$ 、电流密度为 $8\text{A}/\text{dm}^2$ 的条件的熔融盐电解,以电流效率65%制造了三氟化氮。在该制造时,将在阴极析出的镍成分剥离并回收。三氟化氮制造后的阳极的面积为使用前的电极面积的70%以上。

[0104] (2) 再生电极的制造

[0105] 将硫酸镍六水合物170g、氯化镍六水合物32g及硼酸21g溶解于纯水0.7L中,制备了镀浴。作为阴极,将镍纯度为99质量%的镍电极按照其整体浸渍于镀浴中的方式配置,作为阳极,将(1)中回收的镍剥离片(硫量:0.005质量%以下)填充到钛制篮中而配置。以浴温度 $45^\circ\text{C}$ 、pH4、电流密度 $2.0\text{A}/\text{dm}^2$ 进行6小时电解反应,对作为阴极的镍板的表面实施镀镍,以电流效率99%制作了镍电极。通过上述条件的离子色谱法进行测定,结果结束时刻的镀浴中的氟离子浓度为 $0.1\text{g}/\text{L}$ 。通过X射线衍射法对所制作的电极的一部分进行分析,结果为金属镍,没有检测到氟化镍等氟成分。利用上述条件的X射线微分析仪(加速电压:20kV)的分析的结果是,没有检测到氟(利用X射线微分析仪的氟的检测极限:以质量基准计为100ppm)。使电极整体溶解于硝酸及盐酸中而供于利用上述条件的离子色谱法的测定,结果由溶液中的氟离子浓度确认电极中的氟含量以质量基准计为100ppm以下。

[0106] 另外,通过上述条件的高频感应等离子体发射光谱分析来测定所制作的再生电极的表面部分的组成。将结果示于表2中。另外对于镀覆的部分整体也进行同样的高频感应等离子体发射光谱分析,结果得到与表2同样的值。

[0107] 表2

	Ni	Fe	Si	S	Mn	Cu
	质量 %	ppm (质量基准)				
[0108] 实施例1	>99.9	100	<10	20	400	50
镀覆前的镍板	99.6	900	1100	<100	2200	<100

[0109] [评价例1(三氟化氮制造)]

[0110] 利用氨和无水氢氟酸,在电解槽中制备了氟化铵-氟化氢系熔融盐 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 1.8\text{HF}$ 。将实施例1中制作的再生电极作为阳极设置于该电解槽中,作为阴极,设置镍纯度为99质量%的镍电极。以温度 $120^\circ\text{C}$ 、电流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 进行电解反应,结果以电流效率70%得到三氟化氮。

[0111] [实施例2]

[0112] (1) 镍成分回收(三氟化氮制造)

[0113] 作为阳极及阴极,分别使用镍纯度为99质量%的镍电极,利用氨和无水氢氟酸,在电解槽中制备了氟化铵-氟化氢系熔融盐 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 1.8\text{HF}$ ,通过温度为 $120^\circ\text{C}$ 、电流密度为 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 的条件的熔融盐电解,以电流效率65%制造了三氟化氮。在该制造时,将在阴极析出的镍成分剥离并回收。三氟化氮制造后的阳极的面积为使用前的电极面积的50%以上。

[0114] (2) 再生电极的制造

[0115] 在将内表面用特氟隆(注册商标)被覆的150L电解槽中将硫酸镍六水合物36.1kg、氯化镍六水合物7.1kg及硼酸5.0kg溶解于纯水中,制备了150L的镀浴。作为阴极将(1)中用于阳极的厚度为1cm的消耗电极按照其整体浸渍于镀浴中的方式配置,作为阳极,使用(1)中回收的镍剥离片(硫量:0.005质量%以下),以浴温度 $50^\circ\text{C}$ 、pH4、电流密度 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 进行65小时电解反应,对作为阴极的消耗电极表面实施镀镍,以电流效率99%制作了厚度为1.5cm的再生电极。通过上述条件的离子色谱法进行测定,结果结束时刻的镀浴中的氟离子浓度为 $0.5\text{g}/\text{L}$ 。所得到的再生电极相对于作为阴极使用的消耗电极,质量增加了50%。通过X射线衍射法对所制作的再生电极的一部分进行分析,结果为金属镍,没有检测到氟化镍等氟成分。利用上述条件的X射线微分析仪(加速电压:20kV)的分析的结果是,没有检测到氟(利用X射线微分析仪的氟的检测极限:以质量基准计为100ppm)。使电极整体溶解于硝酸及盐酸中而供于利用上述条件的离子色谱法的测定,结果由溶液中的氟离子浓度确认电极中的氟含量以质量基准计为100ppm以下。

[0116] 另外,通过上述条件的高频感应等离子体发射光谱分析来测定所制作的再生电极的表面部分的组成。将结果示于表3中。另外对于镀覆的部分整体也进行同样的高频感应等离子体发射光谱分析,结果得到与表3同样的值。

[0117] 表3

	Ni	Fe	Si	S	Mn	Cu
	质量%	ppm (质量基准)				
[0118] 实施例2	>99.9	80	<10	<10	300	30
镀覆前的消耗电极	99.6	800	1000	<100	2200	<100

[0119] [评价例2(三氟化氮制造)]

[0120] 利用氨和无水氢氟酸,在电解槽中制备了氟化铵-氟化氢系熔融盐 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 1.8\text{HF}$ 。将实施例2中制作的再生电极作为阳极设置于该电解槽中,作为阴极,设置镍纯度为99质量%的实施例2的(1)中使用的镍片剥离后的阴极,以温度 $120^\circ\text{C}$ 、电流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 进行电解反应,结果以电流效率75%得到三氟化氮。

[0121] [实施例3]

[0122] (1) 镍成分回收(三氟化氮制造)

[0123] 与实施例2同样地操作。

[0124] (2) 再生电极的制造

[0125] 代替实施例2的(2)中使用的回收镍成分,将实施例3的(1)的三氟化氮的制造中使

用的阴极本身作为溶解用镍用于阳极,除此以外,通过与实施例2相同的条件制作了再生电极。所得到的再生电极相对于作为阴极使用的消耗电极,质量增加了90%。通过上述条件的离子色谱法进行测定,结果结束时刻的镀浴中的氟离子浓度为0.8g/L。通过X射线衍射法对所制作的再生电极的一部分进行分析,结果为金属镍,没有检测到氟化镍等氟成分。利用上述条件的X射线微分析仪(加速电压:20kV)的分析的结果是,没有检测到氟(利用X射线微分析仪的氟的检测极限:以质量基准计为100ppm)。使电极整体溶解于硝酸及盐酸而供于利用上述条件的离子色谱法的测定,结果同样地由溶液中的氟离子浓度确认电极中的氟含量以质量基准计为100ppm以下。

[0126] 另外,通过上述条件的高频感应等离子体发射光谱分析来测定所制作的再生电极的表面部分的组成。将结果示于表4中。需要说明的是,对于镀覆的部分整体也进行同样的高频感应等离子体发射光谱分析,结果得到与表4同样的值。

[0127] 表4

	Ni	Fe	Si	S	Mn	Cu
	质量 %	ppm (质量基准)				
[0128] 实施例3	>99.9	50	<10	<10	30	3
镀覆前的消耗电极	99.6	800	600	<20	800	100

[0129] [评价例3(三氟化氮制造)]

[0130] 除了在三氟化氮制造用的电解槽中设置实施例3中制作的再生电极作为阳极以外,通过与评价例2相同的条件制造了三氟化氮,结果以电流效率74%得到三氟化氮。

[0131] [比较例1和比较评价例1]

[0132] 利用氨和无水氢氟酸,在电解槽中制备氟化铵-氟化氢系熔融盐 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 1.8\text{HF}$ ,阳极·阴极均使用镍电极,进行了30天电解。通过上述条件的X射线微分析仪(加速电压:20kV)测定阴极中的氟的含量,结果以质量基准计为100,000ppm,判断在阴极析出的镍成分包含大量的氟。通过利用X射线衍射法的分析,推测该氟成分的大半为氟化镍。

[0133] 另外,使电极整体溶解于硝酸及盐酸中而供于利用上述条件的离子色谱法的测定,结果是,由溶液中的氟离子浓度确认电极中的氟含量以质量基准计为20,000ppm。

[0134] 切换阳极、阴极并再次开始电解,结果电流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 下的电压比通常高2V,电流效率为60%。

[0135] [评价例4(氟气制造)]

[0136] 在电解槽中制备氟化钾-氟化氢系熔融盐 $\text{KF} \cdot 2.0\text{HF}$ ,阳极使用碳电极,阴极使用实施例2中制作的镍再生电极,以电流密度 $8\text{A}/\text{dm}^2$ 进行了30天电解,结果以电流效率95%得到氟气。

[0137] 产业上的可利用性

[0138] 通过本发明的电极,能够电流效率良好地实现低成本并且安全的电解氟化。

[0139] 另外通过本发明的电极的制造方法,能够在降低环境负荷及制造成本的同时在工业上有利地制造上述电极。

[0140] 另外通过本发明的再生电极的制造方法,能够在与以往相比降低环境负荷及制造

成本的同时将在电解氟化工序中消耗过的电极在工业上有利地进行再生。

[0141] 本发明的电极的制造方法及再生电极的制造方法通过在电解氟化用的镍电极的制造中使用该用途中使用的镍消耗电极或其溶解成分,不仅能够大幅地削减电解氟化的成本,而且能够削减大量的废弃物,从环境方面的观点出发非常优选。