

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-525170

(P2010-525170A)

(43) 公表日 平成22年7月22日(2010.7.22)

|                               |                    |             |
|-------------------------------|--------------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                  | F I                | テーマコード (参考) |
| <b>C 2 5 C</b> 1/08 (2006.01) | C 2 5 C 1/08       | 4 K 0 5 8   |
| <b>C 2 5 C</b> 7/02 (2006.01) | C 2 5 C 7/02 3 0 6 |             |

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 特願2010-504410 (P2010-504410)<br>(86) (22) 出願日 平成20年5月12日 (2008.5.12)<br>(85) 翻訳文提出日 平成21年10月27日 (2009.10.27)<br>(86) 国際出願番号 PCT/CA2008/000893<br>(87) 国際公開番号 W02008/154722<br>(87) 国際公開日 平成20年12月24日 (2008.12.24)<br>(31) 優先権主張番号 11/764, 263<br>(32) 優先日 平成19年6月18日 (2007.6.18)<br>(33) 優先権主張国 米国 (US) | (71) 出願人 508071412<br>ヴァーレ、インコ、リミテッド<br>VALE INCO LIMITED<br>カナダ国オンタリオ州、トロント、ベイ、<br>ストリート、200、ロイヤル、バンク、<br>プラザ、サウス、タワー、スイート、16<br>00、ビー. オー. ボックス、70<br>(74) 代理人 100075812<br>弁理士 吉武 賢次<br>(74) 代理人 100091487<br>弁理士 中村 行孝<br>(74) 代理人 100094640<br>弁理士 紺野 昭男<br>(74) 代理人 100107342<br>弁理士 横田 修孝 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カソード構造を改良する方法

## (57) 【要約】

ニッケルイオン、及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを含む、ニッケルカソード製造用の酸性電解質水溶液を提供する。2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールは、酸性電解質水溶液中に約5 ppm～約300 ppmの量で存在することができる。また、ニッケルイオン、及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを含む酸性電解質水溶液を用意すること、及びニッケルを電解堆積させてニッケルカソードを形成することを含む、電解採取または電解精製方法も提供する。2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールの添加により、電解採取または電解精製により製造されるカソードの表面上に現れることがある。縞及び他の欠陥が低減される。

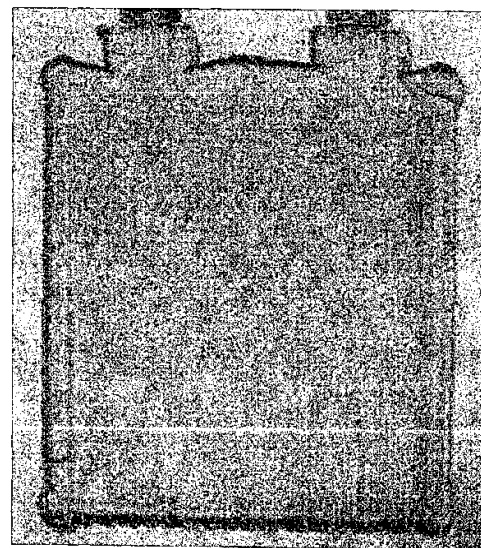


FIG. 2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ニッケルイオン、及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを含んでなる、ニッケルカソード製造用の酸性電解質水溶液。

## 【請求項 2】

塩化物約0～約30 g/l、ナトリウム約1～30 g/l、ホウ酸約0～約20 g/l及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール約5 ppm～約300 ppmを含んでなる、請求項 1 に記載のニッケルカソード製造用の酸性電解質水溶液。

## 【請求項 3】

ニッケル約48～約100 g/l、塩化物約3～約8 g/l、ナトリウム約8～約12 g/l、ホウ酸約4～約8 g/l及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール約80～約175 ppmを含んでなる、請求項 2 に記載のニッケルカソード製造用の酸性電解質水溶液。 10

## 【請求項 4】

ニッケル約90 g/l、塩化物約6 g/l、ナトリウム約10 g/l、ホウ酸約6 g/l及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール約100～約150 ppmを含んでなる、請求項 3 に記載のニッケルカソード製造用の酸性電解質水溶液。

## 【請求項 5】

界面活性剤、光沢剤及び乳化剤からなる群から選択された添加剤をさらに含んでなる、請求項 1 に記載のニッケルカソード製造用の酸性電解質水溶液。

## 【請求項 6】

請求項 1 に記載のニッケルカソード製造用の酸性電解質水溶液を含んでなる、ニッケルを電解採取または電解精製するためのセル。 20

## 【請求項 7】

ニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法であって、ニッケルイオン、及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを含む酸性電解質水溶液を用意すること、及びニッケルを電解堆積させてニッケルカソードを形成することを含んでなる、方法。

## 【請求項 8】

前記酸性電解質水溶液が、塩化物約0～約30 g/l、ナトリウム約1～30 g/l、ホウ酸約0～約20 g/l及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール約5 ppm～約300 ppmを含む、請求項 7 に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。 30

## 【請求項 9】

前記酸性電解質水溶液が、ニッケル約48～約100 g/l、塩化物約3～約8 g/l、ナトリウム約8～約12 g/l、ホウ酸約4～約8 g/l及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール約80～約175 ppmを含む、請求項 8 に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。

## 【請求項 10】

前記酸性電解質水溶液が、ニッケル約90 g/l、塩化物約6 g/l、ナトリウム約10 g/l、ホウ酸約6 g/l及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール約100～約150 ppmを含む、請求項 9 に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。

## 【請求項 11】

前記方法が、約30℃～90℃の温度で行われる、請求項 7 に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。 40

## 【請求項 12】

前記方法が、約60℃の温度で行われる、請求項 11 に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。

## 【請求項 13】

前記方法が、約200 A/m<sup>2</sup>～約800 A/m<sup>2</sup>の電流密度で行われる、請求項 7 に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。

## 【請求項 14】

前記電流密度が約220 A/m<sup>2</sup>～約270 A/m<sup>2</sup>である、請求項 13 に記載のニッケルカソー 50

ドを電解採取または電解精製するための方法。

【請求項 15】

前記酸性電解質水溶液のpHが約3.5～約4.5である、請求項7に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。

【請求項 16】

前記カソードが、実質的に硫黄を含まない、請求項7に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。

【請求項 17】

前記ニッケルカソードの厚さが少なくとも約1 mmである、請求項7に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。

10

【請求項 18】

前記ニッケルカソードが、ニッケル濃縮物、ニッケルマット及び／またはそれらの組合せの浸出により調製された陰極液から堆積する、請求項7に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。

【請求項 19】

前記ニッケルカソードが、溶解性マットアノードを使用して堆積される、請求項7に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。

【請求項 20】

前記酸性電解質水溶液が、界面活性剤、光沢剤及び乳化剤からなる群から選択された添加剤を含む、請求項7に記載のニッケルカソードを電解採取または電解精製するための方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、水性ニッケル電解質からニッケルカソードを電解採取及び／または電解精製する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化物陰イオンを約30 g/lまで含む硫酸ニッケル陰極液は、ニッケルカソードの商業的電解精製及び／または電解採取で一般的に起こるように、非常に長い時間堆積させた時に、大きな結晶粒構造を形成する。自然に発生する結晶粒構造は、カソード表面を通過した電解質の自然に起こる上向きの流れと相互作用する。これらの現象により、金属成長の垂直縞パターンが形成される。同様の現象が、他の金属、例えばコバルト及び銅、の電解精製の際に観察される。垂直縞パターンは、堆積時間が増加するにつれて、益々、カソード表面の特徴的な構造になる。粗いカソード表面構造は、樹枝状晶成長につながることもある。これらの現象は、商業的ニッケル電解精製方法から得られるカソードの実際的な厚さを大きく制限することがある。表面が粗いカソードは、カソードを堆積させる電解質を少量カプセル封入し、硫酸塩陰イオンを取り込むために、硫黄分析値が高くなることがある。表面が粗いカソードは、加工、取扱及び美観の観点から、好ましくないと考えられている。

30

40

【0003】

特定の電流密度で縞形成現象を遅延させる、及び／または樹枝状晶の成長傾向を低減させるには、堆積するニッケル結晶粒径の低下及び／または結晶配向の変更が必要である。結晶粒径の低下には、下記の技術が使用されている。1)例えば米国特許第3,959,111号に記載されているように、セル底部中へのガス散布を使用し、平滑なカソード表面を形成することができる。しかし、この方法により、空気散布装置を設置及び操作するための投資及び稼働コストが増加する。さらに、大量の電解質ミストが発生するために、タンクハウス環境の問題が生じる。2)陰極液を低pH領域、例えばpH2.0～3.0、に維持することができる。これによって、カソードにおける水素ガス発生が増加し、カソード表面における陰極液が緊密に混合され、より平滑で、厚いカソードを堆積させることができる。こ

50

の結果は、タンクハウス環境の問題、及び著しく低い電流効率でニッケルを堆積させるためのコスト増加を犠牲にして達成される。3)パルスめっきは、結晶粒径を下げるための効果的な技術であることが公知であり、表面平滑性を、従って、実際に達成できる厚さを制限する、観察される縞形成効果を防止するのに有用である。例えば、米国特許第5,352,266号参照。この方法は、カソードニッケルの商業的規模の一次製造を経済的に実行できるとは考えられていない。D.C.パルス整流器は、非常に高価であり、商業的ニッケルカソード製造に必要なサイズで容易に入手できない。パルスめっき効率は低く、この方法は、商業的精製方法とは相容性がない有機添加剤を大量に使用する。

#### 【0004】

ニッケルを電気めっきするための数多くの技術が存在する。既存技術の多くは、0.05 cm未満のめっき堆積物を製造するための技術である。多くの技術は、多層製品の一個以上の層をめっきするように設計されている。そのような技術に使用される多くの電解質組成物は、複数の添加剤を、フロースルー電解採取製法及び／または閉ループ連続製法に使用するには不適切な高濃度で含む。処方物の多くは、硫黄を含む薬品を使用する。これらの硫黄含有薬品は、堆積したカソードの中に取り込まれ、カソードを多くの最終用途に使用できなくしている。高品質の市販ニッケル電解採取及び／または電解精製カソードは、一般的に硫黄含有量規格が<10.0 ppmである。特定のニッケルめっき技術は、ナトリウムを含まないWatts型ニッケル電解質及び高ホウ酸濃度を使用する。市販のニッケル電解採取及び／または電解精製電解質は、一般的にナトリウムを高濃度で含み、幾つかの標準的な添加剤処方物と相容性が無いことがある。市販のニッケル電解採取及び／または電解精製電解質は、一般的に、めっき技術に使用されるよりはるかに低い濃度のホウ酸を含む。

#### 【0005】

米国特許第3,898,138号は、ニッケルを電着させるための方法及び浴に関する。そこに記載されているように、化合物の特殊な組合せにより、結晶粒が細かく、光沢があり、延性であり、レベリング特性が改良されているニッケル堆積物が得られる。特に、3種類の協調成分、すなわちアリアルスルホン、アセチレン系アルコール及びオレフィン系アルコール、を使用する。この明細書は、段落3で、特殊な不飽和アルコールの特殊な混合物を水性の酸性ニッケルめっき浴に配合すること、すなわち3種類の特定化合物、すなわちメタスルホ安息香酸及びアセチレン系アルコールと4個の炭素原子を含むアルケンアルコールの混合物の組合せを併用することにより得られる相乗効果に言及している。2種類の好ましいアルキンジオール、すなわちブチン1,4ジオール、 $\text{HOCH}_2\text{CC}:\text{CCH}_2\text{OH}$  または3-ヘキシン2,5ジオール、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}:\text{C}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、が例示されている。この成分を、溶液1リットルあたり約0.05～約0.5グラムの量で加える。

#### 【0006】

米国特許第4,288,305号は、不溶性のアノード及びカソードを、間隔を置いて配置した装置中で、電解質からニッケルまたはコバルトを電解採取することに関する。各アノードは、陽極液室を限定するダイアフラム手段を備えている。使用済み電解質及びアノードで発生したガスの除去を促進する発泡剤を原料電解質中に導入する。陽極液上に安定した泡が存在することが、ガス及び使用済み電解質を同時に、確実に除去する製法の成果に不可欠である。必要な泡は、従来の、系の中に許容できないイオン性化学種を導入しないいずれかの発泡剤を原料電解質中に含むことにより、維持することができる。この目的には、浮選試薬として市販されている多くの界面活性剤を使用することができる。浮選剤の一例は、濃度10～50 mg/l、例えば電解質1リットルあたり30ミリグラム、のラウリル硫酸ナトリウムである。

#### 【0007】

米国特許第5,164,068号は、ニッケル電気めっき溶液及びそのためのアセチレン系化合物に関する。そこに記載するように、ニッケルイオン及び一種以上のアセチレン系化合物、特にアセチレン系アルコールのモノ-及びポリ-グリセリルエーテル、を含んでなる酸性電気めっき水溶液により、不規則表面、例えば高縦横比の通し穴を有するプリント回路基板、のニッケルめっきを効果的に行うことができる。

## 【0008】

米国特許第5,352,266号は、平均結晶粒径が約11ナノメートル未満であるナノ結晶性材料及びその製造方法に関する。ナノ結晶性材料は、水性酸性電解セル中でパルス状D.C.電流の印加により、カソード上に電着させる。セル電解質は、結晶粒径を制御し易くする応力除去剤、例えばサッカリン、も含む。サッカリンは、公知の応力除去剤及び結晶粒微細化剤であり、約10 gm/lまでの量で添加することができる。添加できる他の応力除去剤及び結晶粒微細化剤としては、クマリン及びチオ尿素がある。浴温度が上昇する場合、結晶粒径抑制剤、例えば垂リン酸、を約0.5~1 gm/lまでの比較的少量で加えるのが望ましい。この場合に加える添加剤の量は、電解採取及び／または電解精製の場合に実用的である量よりも、はるかに大きい。クマリンには強い臭気があり、カソードでメリロット酸(melilotic acid)に分解することが知られている。サッカリン及びチオ尿素の両方共、硫黄の取込につながる。

10

## 【0009】

厚い、凝集性の、平滑なニッケルを堆積させ、それを高い電流密度で行う能力が、経済的に有利である。厚い、平滑なニッケルは、それが金属の望ましい形態であるために、市場で高く評価(premium)され、高電流密度で制御される製造により、大きな経済的生産効率が得られる。米国特許第6,428,604号は、硫化物系浮選濃縮物からニッケル及びコバルト対価物を回収するための湿式精錬製法に関する。この製法では、硫化物系浮選濃縮物の酸溶液スラリーを形成し、スラリー化された浮選濃縮物を大気圧で塩素浸出にかけ、続いて酸化性圧力浸出にかける。液体-固体を分離し、濃縮物を精製し、銅及びコバルトを除去した後、ニッケル含有溶液を電解採取により直接処理し、そこからニッケルカソードを回収する。例えば米国特許第6,428,604号に記載されている製法から電解採取されるニッケルに対する以前の実際的な限界は、標準的なバッグ式アノードニッケル精製セル構造及び流量を使用し、約220 Amps/m<sup>2</sup>で約6~8日間の堆積であった。

20

## 【0010】

既存の商業的ニッケルめっき添加剤処方物は、一般的に複数の化学的添加剤を含む。そのような処方物は、商業的電解採取または電解精製操作で使用するのに最適ではない。過剰の添加剤は、厚い堆積物中に脆さ及び高い応力を生じ、このために、堆積を続行する間に、堆積物がカソードマンドレルから剥離し易くなる。従って、商業的ニッケル精製に必要な電解採取条件下で、厚い、平滑なニッケルカソードを効率的に製造できる技術が求められている。

30

## 【発明の概要】

## 【0011】

ニッケルイオン、及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを含む、ニッケルカソード製造用の酸性電解質水溶液を提供する。2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールは、酸性電解質水溶液中に約5 ppm~約300 ppmの量で存在することができる。また、ニッケルイオン、及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを含む酸性電解質水溶液を用意すること、及びニッケルを電解堆積させてニッケルカソードを形成することを含む、電解採取または電解精製方法も提供する。

## 【図面の簡単な説明】

40

## 【0012】

【図1a】先行技術により製造されたカソードから得た、縞形成されたニッケルの画像である。

【図1b】図1aに示すような全サイズカソードから切り取った3個のニッケル片の画像である。

【図2】2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール150 ppmを使用して製造したニッケルカソードの画像である。

【図3】2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール100 ppmを使用して製造したニッケルカソードの画像である。

【図4】2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール100 ppmを使用して製造した、8個の、側

50

部が曲がっている、個別のリング形状ニッケルカソードの画像である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本明細書で開示する技術及び組成物により、厚く、一様で、非常に平滑な表面構造を有するニッケルカソードが効率的に製造される。本技術により、縞形成された、厚さが限られた商業的カソードを製造することが分かっている電解精製または電解採取陰極液組成物で、厚い、凝集性の、非常に平滑なニッケルカソードを、高電流密度で電解堆積させることができる。驚くべきことに、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール(「DMHD」)をニッケル電解採取または電解精製の好適な電解質溶液に加えることにより、ニッケルカソードにおける縞及び他の表面欠陥が低減されることが分かった。特定の理論に捕らわれたくはないが、そのような低減は、堆積した金属の結晶粒径の低下及び／または配向によるものであると考えられる。これによって、電解採取または電解精製工程に適用される長い堆積時間の間に、多くの(domanite)結晶粒が堆積表面を越えて突き出し、陰極液の混合パターンを変化させ、電極表面を自然に持ち上げ、最終的に縞の形成につながる傾向が低減される。本発明の方法は、硫酸塩、塩化物または塩化物と硫酸塩の混合陰極液からニッケルを電解採取または電解精製する工程に等しく適用することができる。

10

【0014】

ニッケル含有電解質を得るのに、当業者には公知のどのような方法でも使用できる、例えばニッケルを濃縮物、ニッケルマット及び／または他の中間ニッケル精製原料から抽出または浸出することができる。例えば、好適なニッケル陰極液組成物は、下記の一般的な組成、すなわちNi約48～約100 g/l、Cl約0～約30 g/l、Na約1～約30 g/l、ホウ酸約0～約20 g/l、を有することができる。他の好適なニッケル陰極液組成物には、硫酸ニッケル電解質がある。これらの全て硫酸塩を基剤とする組成物は、一般的に下記の組成範囲、すなわちNi約50～約80 g/l、Na約10～約50 g/l、のニッケル陰極液を有し、ホウ酸を約0～約20 g/lの範囲で含むことができる。

20

【0015】

一実施態様では、電解採取または電解精製の精製された高濃度(strength)ニッケル硫酸塩-塩化物溶液は、米国特許第6,428,604号により得ることができる。この溶液は、典型的には、Ni約80 g/lを含みpH値約4.0を有する。精製されたニッケル硫酸塩-塩化物溶液は、電解され、カソード上に金属ニッケルを堆積させ、アノードで塩素、酸素及び硫酸を発生する。

30

【0016】

2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールは、ニッケル陰極液に約5 ppm～約300 ppmの量で加えることができる。ニッケル含有陰極液の例としては、1)ニッケル約55～約100 g/l、塩化物約0～約30 g/l、ナトリウム約1～約30 g/l、ホウ酸約0～約20 g/l及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール約5 ppm～約300 ppm、2)ニッケル約55～約100 g/l、塩化物約3～約8 g/l、ナトリウム約8～約12 g/l、ホウ酸約4～約8 g/l及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール約80～約175 ppm、及び3)ニッケル約90 g/l、塩化物約6 g/l、ナトリウム約10 g/l、ホウ酸約6 g/l及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール約100～約150 ppmが挙げられるが、これらに限定するものではない。

40

【0017】

ここで使用する電解質溶液は、当業者には一般的に公知の他の添加剤を含むことができる。例えば、界面活性剤、光沢剤及び乳化剤が典型的な添加剤である。

【0018】

精製された高濃度ニッケル硫酸塩-塩化物溶液は、ニッケルスターターシートまたはチタンまたはステンレス鋼から製造された永久的カソード基材でよい、複数のカソードと共に間隔を置いて配置された複数の不溶性アノードを含む従来の電解採取または電解精製セルに供給することができる。操作する際、電解採取または電解精製工程中に、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを原料溶液中で供給することができる。一実施態様では、溶

50

解するマットアノードを使用してニッケルカソードを堆積させる。ニッケルは、ニッケルスターターシート上にめっきすることにより、全板カソードとして、または部分的にマスクした導電性基材上にめっきすることにより、個別の断片、例えばROUNDS(商品名)、として製造することができる(ROUNDSは、CVRD Inco Limitedの商品名である)。不溶性アノードは、好ましくはタンタル、ルテニウム、スズ及びインジウム酸化物から選択された遷移金属酸化物の一個以上の上層で被覆された、メッシュ、ロッドまたは全板の金属チタン基材からなることができる。各アノードは、米国特許第4,201,653号及び第4,288,305号に記載されているように、半透過性メンブランから製造されたシースまたはバッグ中に収容し、酸素及び塩素ガス及び陽極液の溶液を除去するためのフード手段を備えることができる。

10

#### 【0019】

ニッケル電解採取または電解精製製法は、電流密度約200～約800 amp/m<sup>2</sup>、約30℃～約90℃、より好ましくは約50℃～約65℃、例えば約60℃で操作することができる。酸性電解質水溶液のpHは、約3.5～約4.5でよい。米国特許第6,428,604号におけるニッケル電解採取回路原料溶液の塩化物濃度は、本来、約2～約20 g/Lの範囲内でよいことに注意する。典型的にはNi約70～約100 g/Lを含む精製されたニッケル硫酸塩-塩化物溶液が、金属ニッケルがカソード上にめっきされるセルに入る前に、pH調節され、濾過される、循環している陰極液に加えられる。陰極液溶液は、アノード室を取り囲むメンブランを通して、アノードの表面に浸透し、そこで塩素及び酸素が発生する。アノード室から塩素及び酸素ガスと共に回収されるニッケル陽極液流は、一般的にNi約50 g/L、Cl約1～10 g/L未満、及びH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>約20～約60 g/Lを含む。

20

#### 【0020】

カソードの厚さは、印加される電流密度及びカソード堆積の時間数の関数である。めっき時間が極めて短く、一般的に数分間しかないニッケルめっき操作は、薄い保護性の、及び／または装飾用の(cosmetic)ニッケル被覆を製造する。商業的なニッケル精製製法では、製造されるニッケルカソードが多くの日数をかけて堆積する。一般的に、6日間を超える堆積時間を使用し、使用する電解質の種類、電流密度及び持続時間に応じて、厚さが約6～約18 mmのカソードを形成する。

#### 【0021】

本発明の方法及び組成物を下記の例により説明するが、これらの例は、本発明の特定の態様を例示するのであって、本発明を制限するものではない。

30

#### 【0022】

##### 比較例 I

アノード室がセル陰極液から分離されるようにダイアフラム布地を支持しているアノード箱中に収容された、寸法的に安定した不活性アノードを使用してニッケルカソードを電解採取した。該アノード箱は、。ニッケルを、Ni 55 g/l、Cl 3～5 g/l、Na 10 g/l及びホウ酸6 g/lを含む混合硫酸塩／塩化物電解質から電解採取した。新しい原料溶液は、Ni 90 g/l、Cl 6 g/l、Na 10 g/l及びホウ酸6 g/lを含んでいた。循環する陰極液は、12.5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液をpH調節タンクに加えることにより、pH3.5に制御した。陰極液を、セルとpH調節タンクの間で、新しい原料速度の20倍の比率で循環させた。陽極液及びアノードガス(塩素及び酸素)をアノード箱から真空下で吸引した。セルおよび循環している電解質の温度は、60℃に維持した。印加する電流密度は、220 amps/m<sup>2</sup>で一定に保持した。堆積を、8日間続行した。ニッケルカソードは、平均で厚さ12.05±0.91 mmであった。得られたカソードは、図1a及び1bに示すような縞表面外観を呈した。図1aは、比較例1に記載するようにして製造した、縞形成された全尺ニッケルカソードの画像である。図1bは、図1aに示す、比較例1に記載するようにして製造した全尺カソードから切り取った3個の1 x 1インチ(25.4 x 25.4 mm)片の画像である。表面の縞が明らかである。

40

#### 【0023】

##### 実施例 I

アノード室がセル陰極液から分離されるようにダイアフラム布地を支持しているアノード

50

ド箱中に収容された、寸法的に安定した不活性アノードを使用し、5 ppm未満の硫黄を含む電解質系ニッケルカソードを電解採取した。ニッケルを、Ni 55 g/l、Cl 3~5 g/l、Na 10 g/l及びホウ酸6 g/lを含む混合硫酸塩／塩化物電解質から電解採取した。新しい原料溶液は、Ni 90 g/l、Cl 6 g/l、Na 10 g/l及びホウ酸6 g/lを含んでいた。DMHDを原料溶液に、濃度が重量で150 ppmになるように加えた。新しい原料溶液は、セルの中、pH調節及び循環系で電解質の一定体積が維持されるように、循環しているセル電解質に加えた。循環する陰極液は、空気散布し、12.5重量% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液をpH調節タンクに加えることにより、pH3.8に制御した。陰極液を、セルとpH調節タンクの間で、供給速度の10~20倍の比率で循環させた。陽極液及びアノードガス(塩素及び酸素)をアノード箱から真空下で吸引した。セルおよび循環している電解質の温度は、60℃に維持した。印加する電流密度は、220 amps/m<sup>2</sup>で、174時間の連続堆積時間、一定に保持した。電流効率は、約98.6%と計算された。得られたカソードは、平均厚さが約9.0 mmであった。図2から分かるように、カソードは平滑で、緻密で、光沢があり、良好な縁部ビーズを有していた。

#### 【0024】

##### 実施例II

5 ppm未満の硫黄を含む電解質系ニッケルカソードを、バッグに入れたアノード系で電解採取した。ニッケルは、Ni 55 g/l、Cl 3~5 g/l、Na 10 g/l及びホウ酸6 g/lを含む混合硫酸塩／塩化物電解質から電解採取した。新しい原料溶液は、Ni 90 g/l、Cl 6 g/l、Na 10 g/l及びホウ酸6 g/lを含んでいた。DMHDを原料溶液に、濃度が重量で100 ppmになるように加えた。新しい原料溶液は、セルの中、pH調節及び循環系で電解質の一定体積が維持されるように、循環しているセル電解質に加えた。循環する陰極液は、空気散布し、12.5重量% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液をpH調節タンクに加えることにより、pH3.8±0.2に制御した。陰極液を、セルとpH調節タンクの間で、供給速度の10~20倍の比率で循環させた。陽極液及びアノードガス(塩素及び酸素)をアノード箱から真空下で吸引した。セルおよび循環している電解質の温度は、55℃に維持した。印加する電流密度を、堆積中に、幾つかの点で増加した。220 amps/m<sup>2</sup>の一定電流を142時間通した。電流を240 amps/m<sup>2</sup>に堆積48時間、270 amps/m<sup>2</sup>に24時間引き上げた。平均電流密度は約230 amps/m<sup>2</sup>であった。電流効率は、約98.6%と計算された。得られたカソードは、平均厚さが約12.5 mmであった。図3から分かるように、カソードは平滑で、緻密で、光沢があり、良好な縁部ビーズを有していた。

#### 【0025】

##### 実施例III

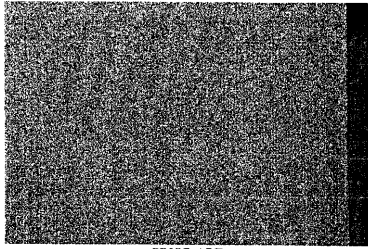
5 ppm未満の硫黄を含む電解質系ニッケルROUNDS(商品名)フォームを、バッグに入れたアノード系で電解採取した。ニッケルは、Ni 55 g/l、Cl 3~5 g/l、Na 10 g/l及びホウ酸6 g/lを含む混合硫酸塩／塩化物電解質から電解採取した。新しい原料溶液は、Ni 約88 g/l、Cl 6 g/l、Na 10 g/l及びホウ酸6 g/lを含んでいた。DMHDを原料溶液に、濃度が重量で100 ppmになるように加えた。新しい原料溶液は、セルの中、pH調節及び循環系で電解質の一定体積が維持されるように、循環しているセル電解質に加えた。循環する陰極液は、空気散布し、12.5重量% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液をpH調節タンクに加えることにより、pH3.9±0.2に制御した。陰極液を、セルとpH調節タンクの間で、供給速度の10~20倍の比率で循環させた。陽極液及びアノードガス(塩素及び酸素)をアノード箱から真空下で吸引した。セルおよび循環している電解質の温度は、60℃に維持した。印加する電流密度を、堆積中に、幾つかの点で増加した。電流効率は、>98%と計算された。得られたROUNDS(商品名)フォームの試料を図4に示す。

#### 【0026】

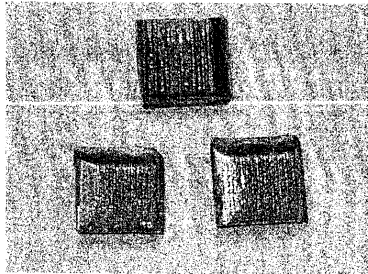
法律の規定により、本発明の特別な実施態様を例示し、説明したが、当業者には明らかなように、請求項に含まれる本発明の形態で変更を行うことができ、本発明の特定の特徴を、他の特徴を対応して使用せずに、有利に使用できる場合がある。例えば、濃度、pH、電流密度、及び電解質成分は、当業者が、従来知識に応じて、変えることができる。



【図 1 a】

PRIOR ART  
FIG. 1a

【図 1 b】

PRIOR ART  
FIG. 1b

【図 2】

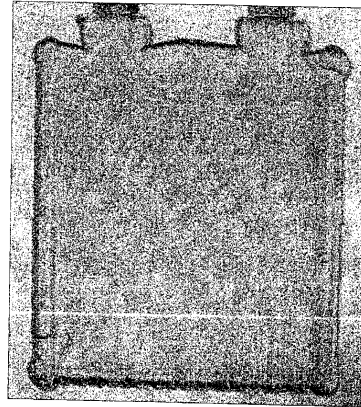


FIG. 2

【図 3】

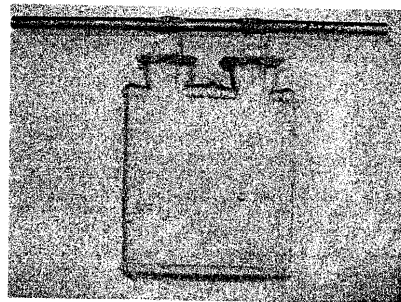


FIG. 3

【図 4】

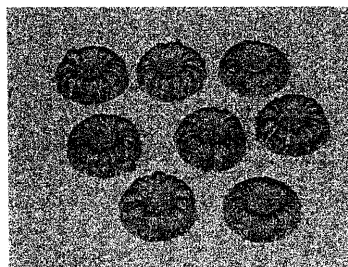


FIG. 4

## 【国際調査報告】

| <b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                            | International application No.<br>PCT/CA2008/000893                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC: <i>C25D 3/16</i> (2006.01), IPC: <i>C25C 1/08</i> (2006.01), <i>C25C 7/02</i> (2006.01), <i>C25D 17/10</i> (2006.01)<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC: <i>C25D</i> and <i>C25C</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used)<br>Canadian Patent Database, Delphion, Derwent, Scopus. Keywords: "dimethyl hexyne diol", "alkyne diol", "diol", "acetylenic alcohol", "nickel electroplating bath", "nickel electroplating solution", "electrowinning nickel", "electrorefining nickel", "nickel electroplating", "nickel cathode", "nickel"                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                         | Relevant to claim No.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | US 3,254,007 (Otto Kardos) 31 May 1966 (31.05.1966)<br>col. 1, lines 9-11 and 55-60, col. 2, line 42-col.3, line33, col.5, lines 3-17, Table II, example XIV               | 1-13, 15, 17 and 20                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                            | 14, 18, 19                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | US 3,111,466 (Donald Gardner Foulke et al) 19 November 1963 (19.11.1963)<br>col.1, lines 11-48, col.2, line 64 - col.3, line16, col. 6, line 62-75, Table III and claim 11 | 1-4, 6-13, 15-17                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                            | 14, 18, 19                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | US 2,712,522 (Otto Kardos et al) 05 July 1955 (05.07.1955)<br>col. 1, line 15 - col.2, line 6, col.3, line 74 - col.4, line 8, Table I and Table II                        | 1, 2, 6-8, 11-13, 15 and 17                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                            | 14, 18, 19                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| [X] Further documents are listed in the continuation of Box C.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                            | [X] See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search<br>07 July 2008 (07-07-2008)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                            | Date of mailing of the international search report<br>25 August 2008 (25-08-2008)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Name and mailing address of the ISA/CA<br>Canadian Intellectual Property Office<br>Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT<br>50 Victoria Street<br>Gatineau, Quebec K1A 0C9<br>Facsimile No.: 001-819-953-2476                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                            | Authorized officer<br><br>Irina Kargina 819- 997-3059                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CA2008/000893

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                     |                       |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                             | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
| X                                                     | GB 1006333 (ALBRIGHT & WILSON MFG LTD; FORESTAL IND UK LTD)<br>29 September 1965 (29.09.1965)<br>Abstract, page 1, lines 11-30, page 1, line 45 - page 2, line 25, page 5, lines 1-6<br>and 54-57, page 6, lines 10-18, page 7, lines 2-40, Table II and example 25 | 1-13, 15-17 and 20    |
| Y                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                     | 14, 18, 19            |
| Y                                                     | CA 2,376,883 (INCO LIMITED) 28 March 2002 (28.03.2002)<br>pages 7 and 20                                                                                                                                                                                            | 14, 18                |
| Y                                                     | US 3,775,099 (Coffield et al) 27 November 1973 (27.11.1973)<br>col.2, lines 48-49                                                                                                                                                                                   | 19                    |
| A                                                     | US 3,953,304 (Allan et al) 27 April 1976 (27.04.1976)<br>whole document                                                                                                                                                                                             | 1-20                  |
| A                                                     | US 3,860,638 (Beach et al) 14 January 1975 (14.01.1975)<br>whole document                                                                                                                                                                                           | 1-20                  |
| A                                                     | US 3,515,652 (Malcolm J. Law) 02 June 1970 (02.06.1970)<br>whole document                                                                                                                                                                                           | 1-20                  |
| A                                                     | US 3,898,138 (Clauss et al) 05 August 1975 (05.08.1975)<br>whole document, cited in application                                                                                                                                                                     | 1-20                  |
| A                                                     | US 3,002,903 (Foulke et al) 03 October 1961 (03.10.1961)<br>whole document                                                                                                                                                                                          | 1-20                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

 International application No.  
**PCT/CA2008/000893**

| Patent Document<br>Cited in Search Report | Publication<br>Date | Patent Family<br>Member(s)                                                                                                                                                                                                                       | Publication<br>Date                                                                                                                                                                                            |
|-------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US3254007                                 | 31-05-1966          | AT250120B B<br>BE643298 A<br>CH432172 A<br>DE1496817 B1<br>FR1386668 A<br>GB1058841 A<br>NL139093B B                                                                                                                                             | 25-10-1966<br>29-05-1964<br>15-03-1967<br>15-01-1970<br>22-01-1965<br>15-02-1967<br>15-06-1973                                                                                                                 |
| US3111466                                 | 19-11-1963          | FR1250864 A<br>GB880056 A                                                                                                                                                                                                                        | 13-01-1961<br>18-10-1961                                                                                                                                                                                       |
| US2712522                                 | 05-07-1955          | DE1063003 B<br>FR1096351 A<br>GB747908 A<br>IT513086 A<br>NL185994B B                                                                                                                                                                            | 06-08-1959<br>20-06-1955<br>18-04-1956<br>00-00-0000<br>00-00-0000                                                                                                                                             |
| GB1006333                                 | 29-09-1965          | NONE                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                |
| CA2376883                                 | 03-12-2002          | AT338833T T<br>AU774519B B2<br>AU3716901 A<br>BR0107217 A<br>CN1210417C C<br>DE60122914D D1<br>DE60122914T T2<br>EP1325165 A1<br>FI20020784 A<br>JP3946633B2 B2<br>RU2221881 C1<br>US6428604 B1<br>US6569224 B2<br>WO0224966 A1<br>ZA200202941 A | 15-09-2006<br>01-07-2004<br>02-04-2002<br>09-07-2002<br>13-07-2005<br>19-10-2006<br>26-04-2007<br>09-07-2003<br>23-04-2002<br>18-07-2007<br>20-01-2004<br>06-08-2002<br>27-05-2003<br>28-03-2002<br>15-04-2003 |
| US3775099                                 | 27-11-1973          | DE2044516 A1<br>US3967958 A                                                                                                                                                                                                                      | 09-03-1972<br>06-07-1976                                                                                                                                                                                       |
| US3953304                                 | 27-04-1976          | CA1083158 A1<br>DE2623065 A1<br>FR2317381 A1<br>GB1481594 A<br>JP52003071 A                                                                                                                                                                      | 06-08-1980<br>20-01-1977<br>04-02-1977<br>03-08-1977<br>11-01-1977                                                                                                                                             |
| US3860638                                 | 14-01-1975          | CA1006175 A1<br>US3699016 A<br>US3907876 A                                                                                                                                                                                                       | 01-03-1977<br>17-10-1972<br>23-09-1975                                                                                                                                                                         |
| US3515652                                 | 02-06-1970          | GB1052028 A<br>GB1059915 A                                                                                                                                                                                                                       | 00-00-0000<br>22-02-1967                                                                                                                                                                                       |
| US3898138                                 | 05-08-1975          | AR210076 A1<br>AU7817875 A<br>BR7502634 A<br>CA1045578 A1<br>DE2505499 A1<br>FR2288163 A1<br>GB1484227 A<br>IT1029808 B<br>JP1190238C C<br>NL7502531 A                                                                                           | 30-06-1977<br>19-08-1976<br>31-08-1976<br>02-01-1979<br>29-04-1976<br>14-05-1976<br>01-09-1977<br>20-03-1979<br>13-02-1984<br>21-04-1976                                                                       |
| Continued in "extra sheet"                |                     |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|                                                    |
|----------------------------------------------------|
| International application No.<br>PCT/CA2008/000893 |
|----------------------------------------------------|

| Patent Document<br>Cited in Search Report | Publication<br>Date | Patent Family<br>Member(s)                              | Publication<br>Date                                  |
|-------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| US3002903                                 | 03-10-1961          | FR1241313 A<br>GB869403 A<br>US3002902 A<br>US3002904 A | 16-09-1960<br>31-05-1961<br>03-10-1961<br>03-10-1961 |

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, JP, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100113365

弁理士 高村 雅晴

(72)発明者 ブルース、ジョン、ラブ

カナダ国オンタリオ州、ジョージタウン、アールアールナンバー2、フィフス、サイド、ロード、  
1 3 3 1 5

Fターム(参考) 4K058 AA04 BA17 BB02 BB03 BB04 CA03 CA04 CA05 CA09 CA11  
CA12 CA13 CA17 CA22 EC03 EC04