



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107406271 B

(45)授权公告日 2020.05.12

(21)申请号 201680019645.7

(22)申请日 2016.03.30

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107406271 A

(43)申请公布日 2017.11.28

(30)优先权数据  
2015-072078 2015.03.31 JP  
2016-007534 2016.01.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.09.28

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2016/060583 2016.03.30

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/159195 JA 2016.10.06

(73)专利权人 捷克斯金属株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 河村寿文

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 葛凡

(51)Int.Cl.  
C01G 41/02(2006.01)  
C01G 31/02(2006.01)  
C01G 39/02(2006.01)  
C25B 1/00(2006.01)

审查员 高琼

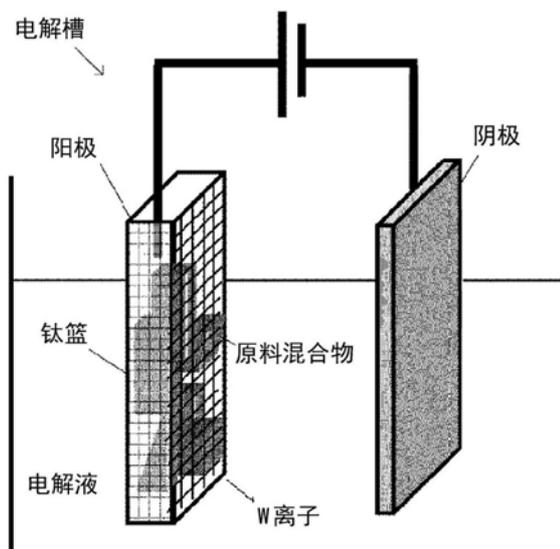
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

金属聚酸和金属聚酸的制造方法

(57)摘要

提供一种新的金属聚酸和金属聚酸的制造方法。一种金属聚酸,其特征在于,由组成式: $M_xO_y$ 表示(式中,M为钨、钼或钒, $4 \leq x \leq 1000$ , $2.5 \leq y/x \leq 7$ )。



1. 一种金属聚酸的制造方法,其特征在于,  
所述金属聚酸由组成式: $M_xO_y$ 表示,在上述式中,M为钨、钼或钒, $4 \leq x \leq 1000$ , $2.5 \leq y/x \leq 7$ ,  
或者  
所述金属聚酸由组成式: $M_xO_yN_z$ 表示,在上述式中,M为钨、钼或钒, $4 \leq x \leq 1000$ , $2.5 \leq y/x \leq 7$ , $0.5 \leq z/x \leq 2$ ,  
所述制造方法含有:  
使用有机系电解液对含有含钨、钼或钒的有用物质的原料混合物进行电解,由此使钨、钼或钒溶解于所述电解液的工序,所述有机系电解液为含有醇胺的有机系碱性电解液;和  
向溶解有所述钨、钼或钒的电解液添加不良溶剂,由此制造钨、钼或钒的聚酸的工序,所述不良溶剂是不会使钨、钼或钒溶解且与主溶剂具有相容性的溶剂。
2. 如权利要求1所述的金属聚酸的制造方法,其特征在于,所述不良溶剂为醇、丙酮、醚、胺或酯。
3. 如权利要求1所述的金属聚酸的制造方法,其特征在于,所述醇胺为单乙醇胺和/或三乙醇胺。
4. 如权利要求1或2所述的金属聚酸的制造方法,其特征在于,所述电解液中的醇胺的浓度为1质量%~80质量%。
5. 如权利要求1或2所述的金属聚酸的制造方法,其特征在于,所述原料混合物含有1质量%~30质量%的除钨、钼或钒以外的有用物质。
6. 如权利要求5所述的金属聚酸的制造方法,其特征在于,所述原料混合物含有1质量%~10质量%的除钨、钼或钒以外的有用物质。
7. 如权利要求6所述的金属聚酸的制造方法,其特征在于,所述原料混合物含有3质量%~10质量%的除钨、钼或钒以外的有用物质。
8. 如权利要求1或2所述的金属聚酸的制造方法,其特征在于,将所述电解液的温度调整为20°C~80°C而进行电解。
9. 如权利要求1或2所述的金属聚酸的制造方法,其特征在于,所述电解液的pH为7以上。
10. 如权利要求1或2所述的金属聚酸的制造方法,其特征在于,所述电解所使用的阳极为设置有所述含有含钨、钼或钒的有用物质的原料混合物的钛篮。

## 金属聚酸和金属聚酸的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属聚酸和金属聚酸的制造方法。

### 背景技术

[0002] 聚酸是由下述基本单元构成：包含对金属原子等4、5、6配位氧原子的结果所获得的 $MO_4$ 四面体、 $MO_5$ 正方锥、 $MO_6$ 六面体或 $MO_5$ 三方双锥的基本单元。聚酸借助这种结构，从而氧原子通过脱水缩合反应而将基本单元间进行交联并经由顶点、棱或面进行键结，由此可形成丰富种类的结构体。因此，以往可应用于各种用途，从而积极地进行研究、开发（专利文献1等）。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1：日本特许第4911994号公报

### 发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 然而，仍期待开发出新的金属聚酸，进而关于高效率地制造金属聚酸的技术，仍有开发的余地。因此，本发明的课题在于提供一种新的金属聚酸和金属聚酸的制造方法。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 本发明人为了解决上述课题而进行了努力研究，结果发现，使用特定的电解液对含有含特定金属的有用物质的原料混合物进行电解，使该金属溶解于电解液后，向该电解液添加不良溶剂，由此可高效率地制造新的金属聚酸。

[0010] 基于以上见解完成的本发明在一个方面中是一种金属聚酸，其特征在于：由组成式： $M_xO_y$ 表示（在上述式中，M为钨、钼或钒， $4 \leq x \leq 1000$ ， $2.5 \leq y/x \leq 7$ ）。

[0011] 本发明在另一个方面中是一种金属聚酸，其特征在于：由组成式： $M_xO_yN_z$ 表示（在上述式中，M为钨、钼或钒， $4 \leq x \leq 1000$ ， $2.5 \leq y/x \leq 7$ ， $0.5 \leq z/x \leq 2$ ）。

[0012] 本发明在又一个方面中是一种金属聚酸的制造方法，其特征在于，含有：使用有机系电解液对含有含钨、钼或钒的有用物质的原料混合物进行电解，由此使钨、钼或钒溶解于上述电解液的工序；和向溶解有上述钨、钼或钒的电解液添加不良溶剂，由此制造钨、钼或钒的聚酸的工序。

[0013] 本发明的金属聚酸的制造方法在一个实施方式中，上述不良溶剂为醇、丙酮、醚、胺或酯。

[0014] 本发明的金属聚酸的制造方法在另一个实施方式中，上述有机系电解液为有机系碱性电解液。

[0015] 本发明的金属聚酸的制造方法在又一个实施方式中，上述有机系碱性电解液含有醇胺(alcoholamine)。

[0016] 本发明的金属聚酸的制造方法在又一个实施方式中，上述醇胺为单乙醇胺和/或

三乙醇胺。

[0017] 本发明的金属聚酸的制造方法在又一个实施方式中,上述电解液中的醇胺的浓度为1~80质量%(mass%)。

[0018] 本发明的金属聚酸的制造方法在又一个实施方式中,上述原料混合物含有1~30质量%的除钨、钼或钒以外的有用物质。

[0019] 本发明的金属聚酸的制造方法在又一个实施方式中,上述原料混合物含有1~10质量%的除钨、钼或钒以外的有用物质。

[0020] 本发明的金属聚酸的制造方法在又一个实施方式中,上述原料混合物含有3~10质量%的除钨、钼或钒以外的有用物质。

[0021] 本发明的金属聚酸的制造方法在又一个实施方式中,将上述电解液的温度调整为20~80℃而进行电解。

[0022] 本发明的金属聚酸的制造方法在又一个实施方式中,上述电解液的pH为7以上。

[0023] 本发明的金属聚酸的制造方法在又一个实施方式中,上述电解所使用的阳极为设置有上述含有含钨、钼或钒的有用物质的原料混合物的钛篮(titanium basket)。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,可提供一种新的金属聚酸和金属聚酸的制造方法。

## 附图说明

[0026] 图1是本发明的实施方式所表示的电解槽的一例的示意图。

[0027] 图2是表示电解中的恒定电压与电流效率的关系的图。

## 具体实施方式

[0028] 以下,对本发明的金属聚酸的制造方法的实施方式详细地进行说明。

[0029] 首先,准备作为处理对象的含有含钨、钼或钒的有用物质的原料混合物。作为含有含钨、钼或钒的有用物质的原料混合物,可列举将钨废料、钼废料或钒废料粉碎而成的回收物料等。作为本发明的处理对象的含有含钨、钼或钒的有用物质的原料混合物例如含有钴0~15质量%、镍0~5质量%、铁0~5质量%、钛0~5质量%、钼0~15质量%,钨、钼或钒的纯度为3~95质量%。并且,作为本发明的处理对象的含有含钨、钼或钒的有用物质的原料混合物也可含有1~30质量%的除钨、钼或钒以外的有用物质,也可含有1~10质量%的除钨、钼或钒以外的有用物质,也可含有3~10质量%的除钨、钼或钒以外的有用物质。

[0030] 接下来,准备具备阳极和阴极、电解液的电解槽,使用该电解槽进行含有含钨、钼或钒的有用物质的原料混合物的电解。

[0031] 电解槽并无特别限定,例如可为图1所示的构成。图1使用钛篮作为阳极,在该钛篮中设置有含有含钨、钼或钒的有用物质的原料混合物。钛篮就在如本发明的高电压、高电流及高温的电解处理条件下稳定的方面而言优选。

[0032] 电解液使用有机系电解液。作为该有机系电解液,优选为碱性电解液,更优选为含有醇胺者。作为醇胺,可列举三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺、氨基丙醇、甲基乙醇胺等。就廉价的方面而言,特别是优选为单乙醇胺、三乙醇胺。

[0033] 在将醇胺用于电解液的情况下,由于在电解的处理反应系统中不含Na、K、Fe及S等

杂质,因此可制造高纯度的钨、钼或钒的聚酸。并且,电解液的耐电压性高而稳定,pH相关性也低,因此容易进行电解中的控制,也无须进行由如氨的挥发所导致的补充,因此能以低廉的成本进行处理。此处,醇胺的电解液的耐电压性高而稳定的明确原因并不清楚,但认为其原因或许在于:由于溶解的钨、钼或钒与醇胺进行配位而稳定化。

[0034] 电解液中的醇胺的浓度优选为1~80质量%。若电解液中的醇胺的浓度小于1质量%,则有导电性变得过低而电解变得不稳定,从而难以形成络合物的风险。若电解液中的醇胺的浓度超过80质量%,则根据电解液的种类而会超过在水中的溶解度,浓度变高至所需以上,从而于成本的方面变得不利。电解液中的醇胺的浓度更优选为2~50质量%,进而更优选为5~40质量%,进而更优选为5~20质量%。

[0035] 优选将电解时的电解液的温度调整为20~80℃而进行电解。若电解液的温度为20~80℃,则醇胺稳定化,醇胺的挥发被良好地抑制。因此,在电解反应中,电解液不会挥发而稳定,且杂质少,因此在制造高纯度的钨、钼或钒的聚酸且也将其他有用物质分离而回收的工艺中,在总成本方面非常有利。并且,关于电解液的温度,就电解速度的观点而言,更优选设定为60℃以上的高温。例如,就氨而言,其在50℃以上时挥发强烈而补充量为大量,但醇胺系由于沸点高而不易挥发,因此即使在60℃以上也可无问题地使用。

[0036] 电解液的pH是以电解液成为弱碱性的方式进行调整,优选为7以上。若pH小于7,则有所生成的钨酸根离子、钼酸根离子或钒酸根离子变得无法溶解,而以 $WO_3$ 或者 $H_2WO_4$ 、 $MoO_3$ 或者 $H_2MoO_4$ 的形式析出,结果阻碍电解溶解的可能性。

[0037] 用于电解液的醇胺类优选为耐电压性、耐电流密度性高,且为了生产性而电解中的设定电压及设定电流密度分别为高者,但若考虑设备的限制或对阴极侧的损害,则设定电压设为20V以下,设定电流密度设为 $500A/dm^2$ 以下为实用,因此优选。作为参考,在图2中表示电解中的恒定电压与电流效率的关系。

[0038] 如上所述,使用含有醇胺的电解液对含有含钨、钼或钒的有用物质的原料混合物进行电解,由此可在使钨、钼或钒溶解于电解液的同时,使有用物质的一部分电沉积于电解中所使用的阴极。进而,可将在该电解中电沉积于阴极的有用物质以外的有用物质作为电解液中的残渣。由此,可从含有钨、钼或钒以及其他有用物质的原料混合物将特定形态的钨、钼或钒成分以及其他有用物质一次性地分离并回收。

[0039] 通过晶析法而由溶解有钨、钼或钒成分的电解液制造金属聚酸。所谓晶析法是如下方法:通过向含有目标化合物(溶质)的溶液中添加不良溶剂(不会使溶质溶解的溶剂且与主溶剂具有相溶性的溶剂),由此降低原本的溶剂的溶质溶解度而使溶质成分析出。具体而言,通过向溶解有钨、钼或钒成分的电解液添加不良溶剂,而以晶析物的形式获得钨、钼或钒的聚酸。作为不良溶剂,只要可降低电解液中的钨、钼或钒的溶解度,则无特别限定,例如,就无杂质的观点而言,可使用可溶于水的有机溶剂,即聚乙二醇(PEG)、乙二醇(EG)、低级醇等醇,丙酮、醚、胺或酯等。

[0040] 根据本发明的金属聚酸的制造方法,只要向溶解有钨、钼或钒成分的电解液添加不良溶剂,便可以晶析物的形式直接获得金属聚酸。因此,制造效率变得非常良好。

[0041] 另一方面,电沉积于电解所使用的阴极的有用物质例如是选自钴、镍、铁和铬中的一种以上。这些有用物质可通过将酸渗出时的pH控制在碱性侧等公知的方法而容易地与溶解于电解液的钨、钼或钒或其他残渣分离。并且,关于电解所使用的阴极,若例如由钛、不锈

钢、铈、铌或锆所形成,则可使上述钴、镍、铁等良好地电沉积,因此优选。

[0042] 并且,作为电解液中的残渣(除钨、钼或钒的聚酸以外)的有用物质,例如是选自钛、钽和二氧化硅中的一种以上。这些有用物质由于为电解惰性,因此即使不进行特殊的处理,也可作为残渣而容易地分离。

[0043] 通过上述制造方法而制造的本发明的金属聚酸在一个方面中,由组成式: $M_xO_y$ 表示

[0044] (在上述式中,M为钨、钼或钒, $4 \leq x \leq 1000$ , $2.5 \leq y/x \leq 7$ )。

[0045] 并且,通过上述制造方法而制造的本发明的金属聚酸在另一方面中,由组成式: $M_xO_yN_z$ 表示

[0046] (在上述式中,M为钨、钼或钒, $4 \leq x \leq 1000$ , $2.5 \leq y/x \leq 7$ , $0.5 \leq z/x \leq 2$ )。

[0047] 聚酸存在团簇化而变得巨大的情况,因此x的上限较理想为1000以下,若考虑稳定化,则更优选为500以下,进而优选为250以下,进而优选为125以下。

[0048] 如上所述,本发明的金属聚酸由下述基本单元构成:包含对金属原子等4、5、6配位氧原子的结果所获得的 $MO_4$ 四面体、 $MO_5$ 正方锥、 $MO_6$ 六面体或 $MO_5$ 三方双锥的基本单元。本发明的金属聚酸借助这种结构,从而氧原子通过脱水缩合反应而将基本单元间进行交联并经由顶点、棱或面进行键结,由此可形成丰富种类的结构体。因此,可应用于分子胶囊、医药、发光元件、变色元件、电子材料、(光)催化剂等各种用途。

[0049] 实施例

[0050] 以下,对本发明的实施例进行说明,但实施例的目的为例示,而并非意图限定发明。

[0051] (实施例1)

[0052] 作为电解槽的阳极,使用在钛篮中装有表1所示的品位的超硬材废料10kg者。

[0053] 作为电解槽的阴极,使用钛板。

[0054] 将10质量%的单乙醇胺用于电解液并利用纯水制成20L。将电流密度设为 $5A/dm^2$ ,在100A的恒定电流下将温度设为 $70^\circ C$ 而进行10小时电解溶解。

[0055] 其结果为,在阴极的钛板表面析出金属钴。并且,钨溶解于电解液中,且在电解液中产生残渣。并且,钨的溶解量为0.6kg且电流效率大致为100%。

[0056] 向该电解液10L添加5L作为不良溶剂的乙醇并在室温进行搅拌,由此获得白色沉淀物。在将该白色沉淀物干燥后,利用XRD进行测量,结果确认到钨的聚酸为主体的化合物。

[0057] [表1]

[0058]

W	Co	Ni	Ta	Fe
质量%	质量%	质量%	质量%	质量%
80	12	1	2	1

[0059] (实施例2)

[0060] 在实施例1中,所添加的不良溶剂为丙酮,除此以外,全部与实施例1相同地进行处理。利用XRD对所获得的白色沉淀物进行测量,结果确认到钨的聚酸为主体的化合物。

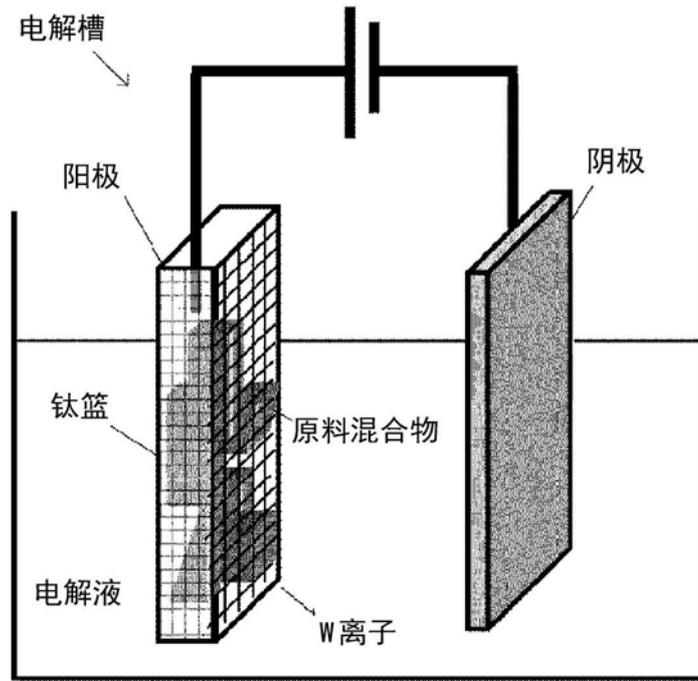


图1

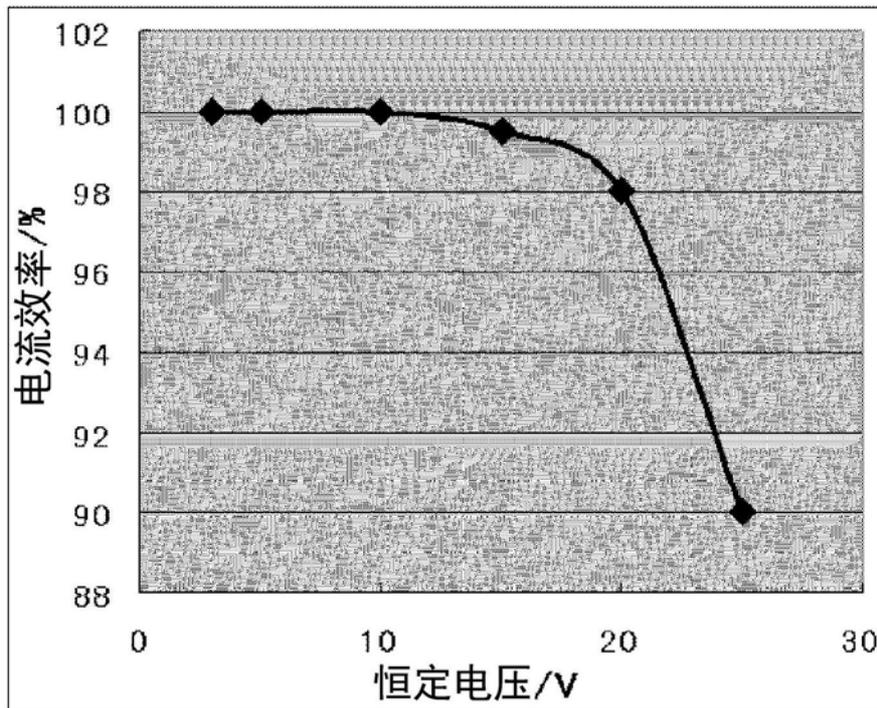


图2