

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4210714号
(P4210714)

(45) 発行日 平成21年1月21日(2009.1.21)

(24) 登録日 平成20年10月31日(2008.10.31)

(51) Int. Cl.		F I	
C 2 5 B	1/00	(2006.01)	C 2 5 B 1/00 A
C 2 5 C	1/14	(2006.01)	C 2 5 C 1/14
C 2 5 C	1/16	(2006.01)	C 2 5 C 1/16
C 2 5 C	1/22	(2006.01)	C 2 5 C 1/22
C 2 2 B	7/00	(2006.01)	C 2 2 B 7/00 A

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2008-532525 (P2008-532525)
 (86) (22) 出願日 平成20年3月7日(2008.3.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/054130
 (87) 国際公開番号 W02008/117649
 (87) 国際公開日 平成20年10月2日(2008.10.2)
 審査請求日 平成20年7月17日(2008.7.17)
 (31) 優先権主張番号 PCT/JP2007/062902
 (32) 優先日 平成19年6月27日(2007.6.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-81603 (P2007-81603)
 (32) 優先日 平成19年3月27日(2007.3.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 591007860
 日鉱金属株式会社
 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
 (74) 代理人 100093296
 弁理士 小越 勇
 (72) 発明者 新藤 裕一郎
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4
 日鉱金属株式会社磯原工場内
 (72) 発明者 竹本 幸一
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4
 日鉱金属株式会社磯原工場内

審査官 市枝 信之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性のある酸化物を含有するスクラップからの有価金属の回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アノードに不溶性電極を使用し、カソードに酸化物系スクラップを使用して電解することにより、当該カソードのスクラップをメタル又は亜酸化物として回収することを特徴とする酸化物系スクラップからの有価金属の回収方法。

【請求項2】

電解時にカソードに発生する水素により酸化物系スクラップをメタル又は亜酸化物に還元することを特徴とする請求項1記載の酸化物系スクラップからの有価金属の回収方法。

【請求項3】

カソードに生成したメタル又は亜酸化物を酸で溶解し、溶解液として回収することを特徴とする請求項1又は2記載の酸化物系スクラップからの有価金属の回収方法。

【請求項4】

カソードに生成したメタル又は亜酸化物を酸又はアルカリで溶解し、その溶解液からメタルを構成する金属の一部を除去し、除去後の溶液から電解採取により有価金属を回収することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の酸化物系スクラップからの有価金属の回収方法。

【請求項5】

回収したメタル又は亜酸化物の溶解液から水酸化物として回収することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の酸化物系スクラップからの有価金属の回収方法。

【請求項6】

10

20

回収した複数のメタルの溶解液を電解により、合金として回収することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の酸化物系スクラップからの有価金属の回収方法。

【請求項 7】

水酸化物又は亜酸化物を焙焼し、酸化物として回収することを特徴とする請求項 5 記載の酸化物系スクラップからの有価金属の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、使用済みインジウム - 錫酸化物 (ITO) スパッタリングターゲット又は製造時に発生する ITO 端材等の ITO スクラップを代表例とする、導電性のある酸化物を含有するスクラップ (本願明細書においては、これらを「導電性のある酸化物を含有する」と総称する) からの有価金属の回収方法に関する。なお、本願明細書で記載する「有価金属の回収」は、有価金属を構成要素とするメタル、メタルを含有する溶解液、合金、水酸化物、酸化物、亜酸化物、過酸化物を含むものとする。

10

【背景技術】

【0002】

近年、インジウム - 錫酸化物 ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$: 一般に ITO と呼ばれている) スパッタリングターゲットは液晶表示装置の透明導電性薄膜やガスセンサーなど多数の電子部品に広く使用されているが、多くの場合スパッタリング法による薄膜形成手段を用いて形成されている。ITO は導電性のある代表的な酸化物である。

20

導電性のある酸化物 (導電性酸化物) は ITO に限らず、IGZO ($\text{In} - \text{Ga} - \text{Zn} - \text{O}$ 系複合酸化物)、 ZnO 、 $\text{Zn} - \text{SnO}_2$ 、 SnO_2 等、多数の導電性のある酸化物が存在する。そして、同様にターゲットを作製し、これをスパッタリングして薄膜を形成し、各種の電子部品に利用されている。

【0003】

このスパッタリング法による薄膜形成手段は優れた方法であるが、スパッタリングターゲットを用いて、例えば透明導電性薄膜を形成していくと、該ターゲットは均一に消耗していく訳ではない。このターゲットの一部の消耗が激しい部分を一般にエロージョン部と呼んでいるが、このエロージョン部の消耗が進行し、ターゲットを支持するバックングプレートが剥き出しになる直前までスパッタリング操作を続行する。そして、その後は新しいターゲットと交換している。

30

したがって、使用済みのスパッタリングターゲットには多くの非エロージョン部、すなわち未使用のターゲット部分が残存することになり、これらの導電性のある酸化物は全てスクラップとなる。また、スパッタリングターゲットの製造時においても、研磨粉や切削粉からスクラップ (端材) が発生する。

【0004】

導電性のある酸化物スパッタリングターゲット材料には、高価な金属が含まれている場合があるので、一般にこのようなスクラップ材から金属を回収することが行われている。この金属回収方法として、従来酸溶解法、イオン交換法、溶媒抽出法などの湿式精製を組合せた方法が用いられている。

40

例えば、ITO スクラップの場合は、同スクラップを洗浄及び粉碎後、塩酸に溶解し、溶解液に硫化水素を通して、亜鉛、錫、鉛、銅などの不純物を硫化物として沈殿除去した後、これにアンモニアを加えて中和し、水酸化インジウムとして回収する方法である。

しかし、この方法によって得られた水酸化インジウムは、ろ過性が悪く操作に長時間を要し、Si、Al 等の不純物が多く、また生成する水酸化インジウムはその中和条件及び熟成条件等により、粒径や粒度分布が変動するため、その後 ITO ターゲットを製造する際に、ITO ターゲットの特性を安定して維持できないという問題があった。導電性のある他の酸化物も同様である。

【0005】

以下に、ITO を代表例として、従来技術とその利害得失を紹介する。

50

その一つとして、基板上に被着されたITO膜を電解液中で電気化学的反応により還元させ、さらにこの還元された透明導電膜を電解液に溶解させる透明導電膜のエッチング方法がある(特許文献1参照)。但し、目的がマスクパターンを高精度で得る方法であり、回収方法とは異なる技術である。

ITOからの有価金属を回収するための事前処理として、バッキングプレートとの接合に用いていたIn系のロウ材に含まれる不純物を電解液中で分離する技術がある(特許文献2参照)。しかし、これはITOから有価金属を回収する直接的な技術に関するものではない。

【0006】

亜鉛精錬工程の副産物として得られる中間物又はITOスクラップからインジウムを回収する際に、錫をハロゲン化錫酸塩として分離した後、塩酸又は硝酸水溶液で還元処理し、次いでこの水溶液のpHを2~5に調整して、鉄、亜鉛、銅、タリウム等の金属イオンを還元し沈殿しにくい物質とし、水溶液中のインジウム成分を分離する技術が開示されている(特許文献3参照)。この技術は精製工程が複雑で、精製効果もそれほど期待できない問題がある。

また、高純度インジウムの回収方法として、ITOを塩酸で溶解し、これにアルカリを加えてpHが0.5~4となるようにし、錫を水酸化物として除去し、次に硫化水素ガスを吹き込み銅、鉛等の有害物を硫化物として除去し、次いでこの溶解液を用いて電解によりインジウムメタルを電解採取する技術が開示されている(特許文献4参照)。この技術も精製工程が複雑であるという問題がある。

【0007】

ITOインジウム含有スクラップを塩酸で溶解して塩化インジウム溶液とし、この溶液に水酸化ナトリウム水溶液を添加して錫を水酸化錫として除去し、除去後さらに水酸化ナトリウム水溶液を添加して水酸化インジウムとして、これをろ過し、ろ過後の水酸化インジウムを硫酸インジウムとし、これを用いて電解採取によりインジウムとする方法がある(特許文献5参照)。これは精製効果が大きく有効な方法であるが、工程が複雑であるという不利な点がある。

【0008】

ITOインジウム含有スクラップを塩酸で溶解して塩化インジウム溶液とする工程、該塩化インジウム溶液に水酸化ナトリウム水溶液を添加してスクラップ中に含有する錫を水酸化錫として除去する工程、該水酸化錫を除去した後液から亜鉛によりインジウムを置換、回収する工程からなるインジウムの回収方法がある(特許文献6参照)。この方法も、精製効果が大きく有効な方法であるが、工程が複雑であるという不利な点がある。

【0009】

熔融金属インジウムの上に浮上する亜酸化物含有鑄造スクラップを取り出して雰囲気炉に挿入し、一度炉を真空にした後、アルゴンガスを導入し、所定温度に加熱して亜酸化物含有鑄造スクラップを還元する金属インジウムの回収方法を開示する(特許文献7参照)。

これ自体は有効な方法であるが、導電性のある酸化物のスクラップの基本的な回収方法ではないという欠点がある。

以上から、効率的かつ回収工程に汎用性がある方法が求められている。

【特許文献1】特開昭62-290900号公報

【特許文献2】特開平8-41560号公報

【特許文献3】特開平3-82720号公報

【特許文献4】特開2000-169991号公報

【特許文献5】特開2002-69684号公報

【特許文献6】特開2002-69544号公報

【特許文献7】特開2002-241865号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記の問題を解決するために、導電性のある酸化物を含有するスクラップ又はターゲットの製造時等に発生する導電性のある酸化物の端材等のスクラップから、有価金属を効率良く回収する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明は、アノードに不溶性電極を使用し、カソードに導電性のある酸化物を含有するスクラップを使用して電解することにより、当該カソードのスクラップをメタル又は亜酸化物に還元するITOスクラップからの有価金属の回収方法を提供する。「有価金属の回収」は、有価金属を構成要素とするメタル、メタルを含有する溶解液、合金、水酸化物、酸化物、亜酸化物、過酸化物を含むものである。

10

一般に、例えばITO等のスクラップは酸化物系セラミックスであるから、本来電解法で有価金属を回収することを予想することはできない。しかし、このITO自体が酸化物系セラミックスであるにもかかわらず導電性を有する。本願発明はここに着目し、電解による有価金属（例えば、ITOの場合は、インジウム又は錫及びこれらの化合物）の回収を試み、それを可能としたものである。

このことが本願発明の大きな特徴の一つである。従来は、回収すべき原材料である金属スクラップをアノードにすることが常であり、本願発明のように逆転した発想の技術は存在せず、またこの方法を示唆するような一切の文献も存在していない。また、カソードから発生する水素ガスを利用する例も存在していない。

20

したがって、本願発明の導電性のある酸化物を含有するスクラップからの有価金属の回収方法は基本発明となるものである。

【 0 0 1 2 】

ITO等は、それ自体が導電性を備えていることは既に知られていることであるが、これは焼結体である酸化物の酸素欠損によるものと考えられている。本願発明は、この酸化物それ自体の導電性を利用するものであるが、酸化物自体に備わる導電性が、電解による有価金属の回収が可能であるという知見と判断さらには多くの実験を行わなければ実現できないものであることは理解されるべきものである。

【 0 0 1 3 】

従来のITO等の導電性のある酸化物を含有するスクラップの回収を行なう場合には、導電性のある酸化物を含有するスクラップを粉砕し、これを強酸で溶解し、還元、置換、硫化、析出、中和、濾過、溶媒抽出、イオン交換、鋳造等の複数の工程を、適宜組合せる工程を経て製造されている。

30

これらの工程において問題となるのは、導電性のある酸化物を含有するスクラップの粉砕工程で不純物が混入することであり、その後の工程で、粉砕工程で混入した不純物を、さらに除去する必要があるので、工程がより煩雑になるということである。

したがって、導電性のある酸化物を含有するスクラップから電解により直接有価金属を回収できることは、極めて大きな利点を持つことが理解できるであろう。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は電解時にカソードに発生する水素により導電性のある酸化物を含有するスクラップをメタル又は亜酸化物に還元する前記導電性のある酸化物を含有するスクラップからの有価金属の回収方法及びカソードに生成したメタル又は亜酸化物を酸で溶解し、溶解液として回収する前記導電性のある酸化物を含有するスクラップからの有価金属の回収方法を提供する。

40

また、本発明は、カソードに生成したメタル又は亜酸化物を酸又はアルカリで溶解し、電解採取によりメタルを回収する前記導電性のある酸化物を含有するスクラップからの有価金属の回収方法、回収したメタル溶解液から水酸化物として回収する前記導電性のある酸化物を含有するスクラップからの有価金属の回収方法、及び回収したメタルの溶解液を電解により、メタル又は合金として回収する前記導電性のある酸化物を含有するスクラップからの有価金属の回収方法を提供する。

50

【 0 0 1 5 】

さらに、水酸化物若しくは亜酸化物若しくはこれらの混合物を焙焼して、酸化物又は複合酸化物若しくは酸化物の混合物として回収する前記導電性のある酸化物を含有するスクラップからの有価金属の回収方法を提供する。

導電性のある酸化物を含有するスクラップからの有価金属の回収に際しては、電解液のpHを酸性領域に調整して電解し、カソードの導電性のある酸化物を含有するスクラップをメタルに還元することができる。上記で回収したメタル溶解液は、その構成メタルの一部（価値の低いメタル）を、置換法、溶媒抽出等により除去し、さらにその溶液から電解採取により有価金属を回収することが可能となる。

【 0 0 1 6 】

また、上記に回収したメタル溶解液は、該溶液のpHを各メタルの水酸化物ができる領域に調整して、水酸化物又は2種以上の水酸化物の混合物として回収することができる。このようにして回収した水酸化物と2種以上の水酸化物の混合物は、さらに焙焼して酸化物とし又は2種以上の酸化物の混合物として回収することができる。

【 0 0 1 7 】

上記の通り、本願発明の導電性のある酸化物を含有するスクラップからの有価金属の回収は、電解に供する導電性のある酸化物を含有するスクラップ自体が高純度の材料からなるスクラップであれば、その純度はそのまま維持でき、高純度の有価金属を構成要素とするメタル、これらのメタルを含有する溶解液、高純度の合金、高純度の水酸化物又は2種以上の水酸化物の混合物、高純度の酸化物又は亜酸化物若しくはこれらの混合物として回収することが可能である。

【 0 0 1 8 】

これは、本願発明の著しい利点であることは言うまでもない。従来の煩雑な工程及び製造途中で混入する不純物を除去する工程を必要とせず、生産効率を上昇させ、高純度の有価金属の回収が可能となるという優れたメリットを有するものである。

また、電流密度等の電解条件は、端材等のスクラップであるために一義的に決められるものではなく、電流密度はその端材の量や材料の性質に応じて適宜選択して実施する。電解質溶液の液温は、通常0～100℃の範囲とするが、室温（15～30℃）で十分である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

酸化物系のスパッタリングターゲット又はこのターゲット製造時に発生する端材等のスクラップを使用し、アノードに不溶性電極及び酸化物系スクラップをカソードとして電解するだけなので、極めて簡便にメタル、これらのメタルを含有する溶解液、合金、水酸化物又は2種以上の酸化物の混合物、酸化物若しくは亜酸化物又はこれらの混合物として効率良く回収することができるという優れた方法である。酸化物系スクラップは、水溶液から発生する水素ガスで還元できるものであれば、全て適用できる。

【 0 0 2 0 】

さらに、本願発明の酸化物系スクラップからの有価金属の回収は、電解に供するスクラップ自体の純度はそのまま維持でき、上記の材料を回収することができる。これは、本願発明の著しい利点である。従来の煩雑な工程及び製造途中で混入する不純物を除去する工程を必要とせず、生産効率を上昇させ、高純度の有価金属の回収が可能となるという優れたメリットを有する。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 1 】

本発明は、有価金属を含有する酸化物系スクラップを、電解により、簡便にメタル、これらのメタルを含有する溶解液、合金、水酸化物、2種以上の水酸化物の混合物として効率良く回収することができる。さらに得られた水酸化物又は2種以上の水酸化物の混合物を焙焼することにより、酸化物又は2種以上の酸化物の混合物として効率良く回収することができる。

焙焼温度としては、100～1000℃とする。好ましくは100～500℃とするのが良い。100℃未満では水分が残り、1000℃を超えると焼結してしまうので、上記の範囲とする。但し、材料によっては、この範囲を超えることがあることは言うまでもない。一般的な焙焼条件の目安として提案したものである。

【0022】

電解液としては、上記の通り、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化カリウム、硝酸カリウム、硫酸カリウムなどの溶液を任意に選択して使用することができる。なお、陽イオンがアンモニア系の場合は、アンモニアガスの発生、排水処理での窒素負荷があるので、その処理に注意を要する。また、陰イオンが塩素系の場合は塩素ガスの発生があり、また硝酸系の場合はNO_xガスの発生と排水の窒素負荷があるので、その処理に注意を要する。

10

【0023】

硫酸系ではこれらの問題は殆んどないので、硫酸系は好適な材料と言える。しかし、その他の電解液の使用も、上記の問題を解決できれば、使用を妨げる理由は存在しない。

この他に、電流効率を上げるために、一般に知られている公知の添加材を使用することも可能である。このように、再生した2種以上の酸化酸化物が同時に回収でき、再生製品に近いものであれば、再生効率が高くなることは容易に理解されるであろう。

【0024】

電解装置として特別なものは必要としない。例えば水素ガスで容易に還元できる酸化物系スクラップをカソードとし、アノードとしてはカーボン、貴金属等からなる不溶性の電極を用いて電解すれば良い。これによって、スクラップに含有されている以上の不純物の増加又は混入を避けることができる。

20

また、電解液のpHを7以下に調整して電解することが望ましい。これは還元する好適な条件であり、それはカソードより水素ガスを発生させて酸化物をメタルに還元させるという理由による。なお、好ましいpHは例示したものであって、スクラップ材料の相異により替え得るものであることは、容易に理解されるべきものである。

電解条件は原料の種類により、適宜に調整することが望ましい。この場合に調整する要素は、生産効率のみである。一般に、大電流、高電圧で電解する方が、生産性が良いと言える。しかし、これらの条件に限定される必要はなく、その選択は任意である。

【0025】

30

また、電解温度も特に制限はないが、0～100℃に調整して電解することが望ましい。室温で十分電解することができる。端材となったスクラップは、それぞれカソードボックス(籠)に入れて電解すれば良い。スクラップ自体が所定の大きさ(電極として使用できるサイズ)を有するものは、そのまま電極板として使用することができる。

不溶性の電極からなるアノード及び2種以上の水酸化物スクラップからなるカソードに通電し、電解を開始すると、アノードでは酸素ガス等が発生するが、特に問題となるものではない。

【0026】

他方、水素ガスで容易に還元できるスクラップのカソードでは、通電開始と共に水素ガスが発生し、スクラップが水素還元され、メタルとなる(例えば、ITOスクラップでは、ITO+H₂→In-Snメタル)。水素の発生は水の電気分解による(H₂O→1/2H₂+OH⁻)。

40

しかし、通電時間が長くなると、スクラップのカソードの表面に若干の厚みのメタル(例えば、ITOスクラップでは、In、Sn)が蓄積し、このメタル表層の下に、スポンジ状のメタルの亜酸化物が形成され、それ以上の還元が抑制されるので、電解を中止するなどして、生成したメタル及び当該メタルの亜酸化物を、酸を用いて溶解させ、新しい酸化物を含有する表面を露出させることが望ましい。これによって、新生面が現れさらに還元が進行する。

【0027】

上記に回収したメタル溶解液は、中和法、置換法、メタ錫酸法、加水分解法等により一

50

部の価値の低いメタル（例えば、ITOスクラップでは、錫）を除去し、さらに錫除去後の溶液から電解採取により、より高価な金属（例えば、ITOスクラップでは、インジウム）を回収することが可能となる。ITOの場合、中和法では水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のアルカリ性の液で中和し、 $\text{pH} 0.5 \sim 3$ で錫を除去する。そのほか、例えばインジウムスポンジなどで置換したり、硝酸を添加してメタ錫酸として除去したり、空気バブリング、過酸化水素などの酸化剤により、例えば $\text{Sn}(\text{OH})_4$ とすることにより除去できる。

【0028】

また、上記に回収したメタル溶解液は、該溶液の pH を $3 \sim 11$ に調整して、水酸化物又は2種以上の水酸化物の混合物として回収することもできる。このようにして回収した水酸化物は、さらに $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焙焼して酸化物として回収することができる。

10

【0029】

このようにして得た酸化物を、そのまま製品の原料として使用することができる。また、必要に応じ、さらに酸化物を補充又は添加して、その成分量を替え、あるいは他の元素又は化合物を添加して、焼結し再生ターゲットとすることも容易になし得るものである。本願発明はこれらを全て包含する。

一方、上記に回収したメタル溶解液を電解することにより、合金として回収することもできる。

【0030】

20

いずれも、アノードに不溶性電極を使用し、カソードでは、水素ガスで容易に還元できるスクラップをメタルに還元し、このメタルを、さらに酸で溶解して得たメタル溶解液を使用することを前提としたものである。

このメタル溶解液から、さらに必要とする形態、すなわちメタル、2種以上のメタルの合金、メタルの溶解液、水酸化物、酸化物として回収することが可能となる。

【実施例】**【0031】**

次に、実施例について説明する。なお、本実施例は発明の一例を示すためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様及び変形を含むものである。

30

【0032】**(実施例1)**

横長 20mm ×縦長 100 ×厚さ 6t のITO（酸化インジウム - 酸化錫）の板状端材（スクラップ） 90g を原料とした。この原料中の成分は酸化錫（ SnO_2 ）が $9.8\text{wt}\%$ 、残部酸化インジウム（ In_2O_3 ）であった。

この原料をカソードとし、アノードには、不溶性電極であるカーボンを使用した。硫酸ナトリウム 70g/L を含有する電解液 1L を使用し、 $\text{pH}: 4.0$ 、電解温度： 30°C として電解を行った。電圧は 10V （定電圧）、電流は 2.95A （開始時） $\sim 1.2\text{A}$ （終了時）、通電時間 60 分（1時間）で実施した。

この結果、ITO端材の表面は In 及び Sn メタルと、内部は亜酸化物のスポンジ状となっていた。

40

【0033】**(実施例2)**

電解することにより得た In 及び Sn メタル及び亜酸化物を硫酸で酸浸出してインジウムと錫の溶液とし、この溶液を $\text{pH} 2.0$ に調整して錫を水酸化錫として除去し、さらにインジウムを電解温度 30°C 、電流密度 2A/dm^2 という条件で電解採取した。

以上により、ITOスクラップから約 1.5g の In の有価金属を回収することができた。

【0034】**(実施例3)**

50

実施例 1 の I T O 端材をカソードに、アノードに P t を用い、硝酸ナトリウム 1 0 0 g / L の液を用いて、p H : 6 . 0、電解温度 : 3 0 ° C として電解を行った。電圧は 1 0 V (定電圧)、電流は 2 . 9 5 A (開始時) ~ 1 . 2 A (終了時)、通電時間 6 0 分 (1 時間) で実施した。

この結果、実施例 1 と同様に、I T O 端材の表面は I n 及び S n メタルであり、内部は亜酸化物のスポンジ状となっており、インジウム、錫及びこれらの亜酸化物が得られた。電解による合計量は、インジウムと錫のメタル換算で約 1 . 4 g であった。

【 0 0 3 5 】

(実施例 4)

電圧を 5 V で一定とし、他の条件は実施例 1 と同様の条件で電解した。積算電流量も同じとした。この結果、実施例 1 と同様に、I T O 端材の表面は I n 及び S n メタルであり、内部は亜酸化物のスポンジ状となっていた。インジウム、錫及びこれらの亜酸化物が得られ、電解による合計量はインジウムと錫のメタル換算で約 2 . 0 g であった。

【 0 0 3 6 】

(実施例 5)

電圧を 2 V で一定とし、他の条件は実施例 1 と同様の条件で電解した。積算電流量も同じとした。この結果、実施例 1 と同様に、I T O 端材の表面は I n 及び S n メタルであり、内部は亜酸化物のスポンジ状となっていた。インジウム、錫及びこれらの亜酸化物が得られ、電解による合計量はインジウムと錫のメタル換算で約 2 . 2 g であった。

【 0 0 3 7 】

(実施例 6)

電圧を 2 0 V で一定とし、他の条件は実施例 1 と同様の条件で電解した。積算電流量も同じとした。この結果、実施例 1 と同様に、I T O 端材の表面は I n 及び S n メタルであり、内部は亜酸化物のスポンジ状となっていた。インジウム、錫及びこれらの亜酸化物が得られ、電解による合計量はインジウムと錫のメタル換算で約 1 . 7 g であった。

【 0 0 3 8 】

(実施例 7)

横長 2 0 mm x 縦長 1 0 0 x 厚さ 6 t の I T O (酸化インジウム - 酸化錫) の板状端材 (スクラップ) をカソードボックスに 1 0 k g 入れ原料とした。この原料中の成分は酸化錫 (S n O ₂) が 9 . 8 w t %、残部酸化インジウム (I n ₂ O ₃) であった。

この原料をカソードとし、アノードには P t を使用した。塩化ナトリウム 1 0 0 g / L を含有する電解液 1 L を使用し、p H : 3 . 0、電解温度 : 3 0 ° C として電解を行った。電圧は 1 0 V (定電圧)、電流は 2 . 9 5 A (開始時) ~ 1 . 2 A (終了時) で実施した。電解の積算電流量は 1 0 0 0 0 A H r であった。この結果、インジウム、錫及びこれらの亜酸化物が得られ、電解による合計量はインジウムと錫のメタル換算で約 6 . 0 k g であった。この混合物の純度は、実施例 1 と同程度であった。

【 0 0 3 9 】

(比較例 1)

実施例 1 と同様の I T O (酸化インジウム - 酸化錫) スクラップ 2 k g を原料とした。この原料中の成分は酸化錫 (S n O ₂) が 9 . 7 w t %、残部酸化インジウム (I n ₂ O ₃) であった。これをカソードとし、アノードに不溶性カーボンを用いた。電解条件として p H 1 2 で電解した。

この結果、カソードには何らの変化も現れず、インジウム、錫及びこれらの亜酸化物の回収はできなかった。

【 0 0 4 0 】

上記の実施例においては、いずれも酸化錫 (S n O ₂) が 9 . 7 w t %、残部酸化インジウム (I n ₂ O ₃) である I T O (酸化インジウム - 酸化錫) 端材又はスクラップを使用した。I n ₂ O ₃ 及び S n O ₂ の成分量に応じて、電流密度、p H 等の電解条件を任意に変えることが可能であり、この原料の成分量に特に制限される必要がないことは言うまでもない。特に、I T O は酸化錫 (S n O ₂) の含有量を 5 w t % ~ 3 0 w t % まで、

10

20

30

40

50

変化させることがあるが、このような場合でも、本発明は十分に適用できる。

また、ITOにさらに少量の副成分を添加したものもあるが、基本的にITOが基本成分であれば、本願発明は、これらにも適用できることは言うまでもない。

【0041】

本願発明は、アノードに不溶性電極を使用すると共にカソードにITOスクラップを使用し、これを電解することにより、カソード上にインジウム - 錫のメタルを形成し、これをさらに硫酸により溶解させて、その後使用する有価金属を構成要素とするインジウム又は錫のメタル、これらのメタルを含有する溶解液、高純度のインジウム - 錫合金、高純度の水酸化インジウムと水酸化錫又はメタ錫酸の混合物、高純度の酸化インジウム及び酸化錫の混合物として回収することが可能であり、ITOスクラップから有価金属を効率良く回収できることが分る。

10

次に、ITO以外の実施例について説明する。

【0042】

(実施例8)

・回収対象スクラップ：IGZO (In Ga Zn O系複合酸化物)

アノードには不溶性陽極であるカーボンを使用した。IGZO系の板状端材スクラップを対極(電極)とし、硫酸ナトリウム70g/Lを含有する電解液1Lを用いて、pH9、温度20°Cで電解を行なった。その結果、In, Ga, Znの水酸化物を得た。歩留まりは98%であった。

その後は、通常実施されている湿式方法(酸浸出 溶媒抽出 電解等)を使用することにより、In, Ga, Znのメタルあるいは酸化物の回収を行なうことができた。

20

以上のように、導電性があるIGZO (In Ga Zn O系複合酸化物)は、効率良く有価物(金属)を回収することが可能であった。

【0043】

(実施例9)

・回収対象スクラップ：ZnO

アノードには不溶性陽極であるカーボンを使用した。ZnOの板状端材スクラップを対極とし、硫酸アンモニウム50g/Lを含有する電解液を用いて、pH10、温度50°Cで電解を行なった。その結果、Znの水酸化物が得られた。歩留まりは99.5%であった。純度は、元材(原料の純度)と同一であった。

30

この水酸化物を用いて、再度脱水、焼結することによりZnOターゲットとして使用可能であった。以上のように、導電性がある酸化物であるZnOは、効率良く回収することが可能であった。

【0044】

(実施例10)

・回収対象スクラップ：ZnO SnO₂

アノードには不溶性陽極であるカーボンを使用した。ZnO SnO₂の端材スクラップを対極とし、硫酸ナトリウム100g/Lを含有する電解液を用いて、pH9、電解温度70°Cで電解を行なった。

その結果、ZnとSnの水酸化物が得られた。歩留まりは99.0%であった。以上のように、導電性酸化物であるZnO SnO₂は、効率良くZnとSnの水酸化物として回収することが可能であった。

40

【0045】

(実施例11)

・回収対象スクラップ：SnO₂

アノードには不溶性陽極であるカーボンを使用した。SnO₂の端材スクラップを対極とし、硫酸ナトリウム70g/Lの溶液で、pH2、電解温度30°Cで行なった。その結果、Snの水酸化物を得た。歩留まりは99.7%であった。以上のように、導電性酸化物であるSnO₂は、効率良くSnの水酸化物として回収することが可能であった。

【0046】

50

上記実施例 8 ~ 11 に示す通り、ITOのみならず、それ以外の酸化物のスクラップを使用し、水溶液中で発生する水素ガスにより容易に還元することができ、酸化物系スクラップから有価金属を効率良く回収できることが分る。

【産業上の利用可能性】

【0047】

本発明は、酸化物系ターゲット又は製造時に発生する同ターゲット端材等の酸化物系スクラップを使用し、アノードに不溶性電極及びカソードに水溶液中発生する水素ガスにより容易に還元されるスクラップを使用して電解するだけなので、極めて簡便に有価金属を構成要素とするメタル、これらのメタルを含有する溶解液、2種以上のメタルの合金、水酸化物、酸化物、亜酸化物、又はこれらの混合物として効率良く回収することができる。

10

さらに、本願発明の酸化物系スクラップからの有価金属の回収は、電解に供するスクラップ自体の純度はそのまま維持できる。これは、本願発明の著しい利点である。従来の煩雑な工程及び製造途中で混入する不純物を除去する工程を必要とせず、生産効率を上昇させ、高純度の有価金属の回収が可能となるという優れたメリットを有し、酸化物系スクラップからの有価金属の回収方法として極めて有用である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-247089(JP,A)
特開平08-041560(JP,A)
特開平06-329415(JP,A)
特開平07-145432(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25C 1/00 ~ 7/08
C25B 1/00 ~ 9/04
C25B 13/00 ~ 15/08
C22B 1/00 ~ 61/00