

酸素発生用チタン基体電極

解 説

増 子

昇*

Oxygen Evolving Anode of Titanium Substrate

Noboru MASUKO

1. 緒 言

工業電解においては、同じ化学量論に従う反応であっても操業電流密度がひと桁変わると、電解槽の形式、電極の選択および配置、溶液の循環方式などの技術の様相が大きく変化する。硫酸亜鉛水溶液から金属亜鉛を析出させる反応は、亜鉛製錬としては電流密度 500 A/m^2 (理論析出速度 $1.4 \mu\text{m/min}$) のオーダーで行われ、鋼板表面処理としては 5000 A/m^2 (理論析出速度 $14 \mu\text{m/min}$) のオーダーで行われる。設計の基本となる電気化学理論は同一のものであっても、その中で重視すべき支配因子が電流密度によって変化するために、両者は全く異なった思想で組み立てられている。

電解採取の場合には電流密度のいかにかわらず不溶性アノードの採用がプロセスの本質となるが、表面処理電解の場合にはアノード様式は可溶性と不溶性の選択が許される。しかし電流密度 5 kA/m^2 以上での操業を前提にすると不溶性アノードでなければ成り立たない。硫酸塩電解浴での酸素発生には古くから鉛アノードが用いられ、鋼板表面処理も他に適当な材料がないままに、合金元素による改質の工夫といった手直しをした程度で鉛を用いている。より洗練された技術とするためにはアノードの性能向上は不可欠である。現行アノード技術の欠点、望ましい性能への要求については現場での検討は出揃っていると考えてよい。まだ決定的な技術が開発されていないので種々の操業ノウハウが競い合っているというのが現状であろう。

最近の動きの一つは、DSE^{®†} にはじまる寸法安定電極、すなわち貴金属触媒被覆チタン電極を硫酸溶液系での酸素発生用アノードに応用する試みである。チタン基体の上に $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 複合酸化物を熱分解法で被覆した電極が実用的には現在の開発の中心となっている。最近になって横浜国立大学高橋研究室における永年にわたる実験データの集大成が発表された^{1)~8)}。質量共に他を

押し、世界的にみても他の追従を許さない貴重な研究である。高橋先生のお許しを得て、このデータを中心に現状の到達点を紹介し、併せて、表面処理技術のアノードシステムに関する将来への課題を述べることにする。

2. 貴金属の触媒特性

2.1 電位-電流特性

基本的な触媒特性はアノード電極電位 E_A と電流密度 i との間のターフェルの式で示される。

$$E_A = E_A^\circ + b_A \log(i/i^\circ) \dots\dots\dots (1)$$

反応の標準電極電位 E_A° における標準交換電流密度を i° で表してある。電流密度 i は電極のみかけ面積に対する値であるから、同一の触媒物質がみかけ面積当たり大きな真表面積をもって存在する場合の活性度の上昇は i° の増大の形で(1)式に含まれる。

一方工業電解槽における槽電圧と電流密度の関係には次のような一次式による近似が適用される。

$$V_t = a + \beta i \dots\dots\dots (2)$$

この反応装置の定格電流密度を i^* で示し、 V_t の中における E_A の寄与を示すと次の一次式を得る。

$$E_A = \alpha_A + \beta_A i \dots\dots\dots (3)$$

$$\alpha_A = E_A^\circ + b_A \log(i^*/i^\circ) - b_A/2.3 \dots\dots\dots (4)$$

$$\beta_A = b_A/2.3 i^* \dots\dots\dots (5)$$

硫酸浴からの酸素発生反応の b_A は 0.12 V 程度であるから電流密度を 500 A/m^2 から 5000 A/m^2 までひと桁上昇させるということは α_A 項に対して 0.12 V の増加をもたらす。一方 β_A 項に関しては $1 \Omega\text{cm}^2$ から $0.1 \Omega\text{cm}^2$ への減少を意味する。

(2)式の β は導体内部の抵抗、コンダクターロールとの接触抵抗、電解浴の抵抗、電極反応の分極抵抗を一次近似に直したときの比例係数 (β_A と同時にカソード側にも同じ程度の β_C が存在する) などから成り立っている。電解浴の導電率を 200 ms/cm とすると極間距離 1 cm 当たりの電解浴抵抗 β は $5 \Omega\text{cm}^2$ という事にな

† ベルメレック電極(株) (藤沢市) 登録商標

平成3年2月26日受付 (Received Feb. 26, 1991) (依頼解説)

* 東京大学生産技術研究所教授 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106)

Key words : anode; insoluble anode; anode of Ti substrate; zinc electro-plating; oxygen evolving electrode.

る。電流密度が低いとき (500 A/m^2) では β_A の寄与は極間距離で 2 mm 分であるが高くなると (5000 A/m^2) 0.2 mm 分の寄与でしかなくなる。このことから (1) のターフェル式で表される基本特性そのものには高電流密度で利用することの不利は存在しない。従って硫酸浴でのめっき用アノードにとって本質的なことはある触媒物質の i^* がいくらであるということ以上に実用電極に仕立てたときの寿命に関係してくる種々の因子であるということになる。

(2) 式に戻って可溶性アノードと不溶性アノードとを比べると前者は $\alpha=0$ と近似できるのに対し後者は $\alpha=3.0 \text{ V}$ 程度になる。この 3 V の差はもし操業電流密度を 10 kA/m^2 とすれば極間距離で 6 mm の差に相当する。すなわちもし不溶性に変えたことで 6 mm 短縮できれば、槽電圧への不利を取り戻すことができる。電流密度が低ければこの α の差はエネルギー消費の低減のために有利であるが、高電流密度にすると浴抵抗によるオーム降下の方が大となり利点とならない。高電流密度で電解するためには金属イオン濃度を高く保つ必要がある。そのため可溶性アノードを可溶性に保つには大きな困難を伴う。溶解速度がひと桁上がるということはアノードの取替周期がひと桁短くなり、アノード溶解面の不均一が増加することを意味しており、実用面での不利が増幅される。高電流密度電解のためには良い不溶性アノードが不可欠の条件となる。

2.2 貴金属触媒の消耗速度

貴金属触媒としてはオスミウムを除いた白金族元素、Ru, Rh, Pd, Ir, Pt の特性が明らかになっている。酸素発生反応 (50°C , $1 \text{ MH}_2\text{SO}_4$)、および塩素発生反応 (50°C , 5 MNaCl) の標準交換電流密度 i^* の値を表 1 に引用した⁹⁾。この表から酸素発生時の触媒能は、 $\text{Ru} > \text{Ir} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$ の順となる。

前に述べたように実用材料としては触媒能は少々悪くても消耗速度が小さいものが望ましい。少々苛酷な条件であるが、 40°C , $1 \text{ MH}_2\text{SO}_4$ 溶液で 1 A/cm^2 ($= 10 \text{ kA/m}^2$) で試験したときの消耗速度が表 1 に示されている。触媒能の最も悪い Pt が耐久性は最も良く 5 g/MAh の値を示している。白金の密度は $22 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であるから、平均 $1 \mu\text{m}$ の触媒層厚みは 22 g/m^2 に相当

する。この電極が完全に消耗するとすれば 4.4 MAh の電気量となる。 10 kA/m^2 では 100 h で 1 MAh/m^2 となるので 440 h の寿命となる。

白金族元素の酸素発生触媒能は金属でも酸化物でも同じような挙動であるが、耐久性は酸化物とした方が増大する。Ir として 22 g/m^2 (この場合も金属分で $1 \mu\text{m}$ の厚み) を保持している電極の寿命は表 1 に基づくと金属でわずか 3 h である。IrO₂ の形になると 22000 h と大幅に増大する。このようなデータからみて酸素発生アノードとして可能性のある材料は IrO₂, かくうじて使えそうなのが Pt, PtO, Rh₂O₃ ということになる。

次に消耗速度 V_c ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$) と酸素発生電流密度 i との関係を見ると図 1 のように示される¹⁰⁾。図から $V_c \propto i^n$ の形をしており、表 1 にも示したように n の値は Pt ~ 1.0 , Rh ~ 1.3 , Ir ~ 1.9 となっている。通過電気量当たりの消耗速度 $V'_c (= V_c/i)$ は電流密度 i の $(n-1)$ 乗に比例することになる。白金の場合には電流密度に依存しないことになるが、Rh, Ir では電流密度が高いほど消耗速度が大となる。表 1 の値は $i = 10 \text{ kA/m}^2$ における V'_c を示してある。

$V_c \propto i^n$ の関係を (1) のターフェル式に代入すると、

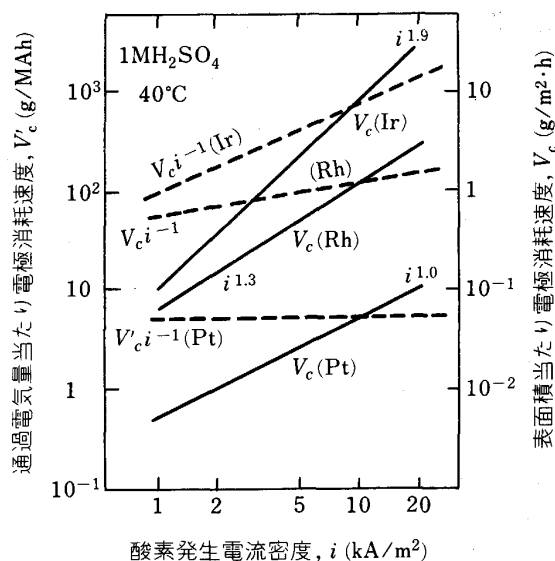


図 1 白金族金属電極の消耗速度と酸素発生電流密度との関係

表 1 白金族元素のアノード特性

金属	アノード損耗量 (40°C , $1 \text{ MH}_2\text{SO}_4$, 1 A/cm^2)				金属電極触媒能	
	$V'_c/V_c: \text{g/MAh}$	n 値 ($V_c = i^n$)	酸化物	$V'_c/V_c: \text{g/MAh}$	酸素発生反応 (50°C , $1 \text{ MH}_2\text{SO}_4$) $\log i^*_\text{O}_2 (\text{A/cm}^2)$	塩素発生反応 (50°C , 5 MNaCl) $\log i^*_\text{Cl}_2 (\text{A/cm}^2)$
Ru	10 000	—	RuO ₂	10 000	-4.2	-1.5
Rh	100	1.3	Rh ₂ O ₃	6	-6.6	-4.2
Pd	10 000	—	PdO	10 000	-7.7	-1.0
Ir	700	1.9	IrO ₂	0.1	-5.2	-1.7
Pt	5	1.0	PtO	3	-8.1	-5.7

電極電位と損耗速度の関係は次のように表される。

$$E_A = a'_A + (b_A/n) \log V_c \dots\dots\dots (6)$$

同じ電流密度で電解していても有機物などの不純物が存在すると損耗速度が増大することが経験されるが、この場合には通常電極電位の上昇が見られる。過電圧が高いと損耗が大になるとする(6)式の方が触媒損耗現象の因果関係を良く表している。

触媒の表面積を増加させて見かけの i^* を大きくとめることは同じ電流密度に対して過電圧を低くとめることを意味し、損耗の観点から有利になる。ただしこの場合は結局のところ V_c' が効いてくるので、 $n > 1$ である Rh, Ir に対してのみ有効な手段であり、 $n = 1$ の Pt に対しては効果はない。

2.3 副反応との競合

同一のアノード電位でいくつかの反応が競合する場合の電極反応速度の取扱いについてはそれぞれの具体的な事例に即して行うべきもので、一般論は複雑な式になるだけである。イオン交換膜含塩電解法における塩素発生主反応に対する酸素発生の寄与についての取扱いが良い解析の実例を与える¹¹⁾。主反応が活性支配、副反応が拡散支配である競合反応は Zn-Fe 合金めっき浴などでのアノード反応の取扱いの参考になるものと思う。

3. 寸法安定電極

ソーダ工業はイオン交換膜電解法を完成させ、関係者の永年の夢を実現させたが、もし DSE[®] の発明がなく、黒鉛電極しかなかったとすれば、極めて困難なことであつたに違いない。

この種の電極の触媒層はモル比で RuO₂ と TiO₂ とが 3:7 の割合で固溶した、いわばセラミックスが約 4 μm 程度焼き付けられている。貴金属である Ru の量は電極 1 m² 当たり約 4 g 程度であるが、3 kA/m² の電流密度で 5 年以上の使用に耐え、1 m² 当たり 150 t 以上の塩素を生産する。

この電極の基本的な発明は H. BEER によってなされた。画期的とされるのは次の 2 点である。第 1 は 1965 年に英国に出願された特許にある「Ti を基体として熱分解法によって貴金属の被覆をしたこと」であり、第 2 は 1967 年の出願にみられる「卑な金属の酸化物との複合酸化物の形成」である。

この種の電極作成の標準的手法¹²⁾ は貴金属の塩化物をブタノールに溶解してチタン基体の表面に塗布したのち 100°C で 5 min 乾燥し、450~500°C 空気中で熱分解する (10 min) ことにある。この操作を標準として 10 回繰り返したのち、最後に 500°C、1 h の熱処理焼成を行う。何回も塗り重ねることが耐久性保持のためのノウハウとなっている。塗布液を金属 50 mg/cm³ ブタノール溶液としておくと、この操作で金属換算 10 g/m² 程度の被覆層を得ることができる。触媒となる熱分解生

成物は Pt のみが金属であり、他の金属では酸化物、RuO₂、Rh₂O₃、IrO₂、PdO などが生成する。この熱分解法では表面積の大きな酸化物被覆が得られるのが第 1 の利点である。この塗布液の中にブトキシドの形で Ti, Sn, Ta, などを入れておくと焼成物は RuO₂-TiO₂ のような複合酸化物となり基体との密着性が増加し、耐久性が格段と向上する。RuO₂、TiO₂、SnO₂ はいずれもルチル型構造の酸化物となるので、お互いに固溶した酸化物となる。これが第 2 の利点である。現在ソーダ電解用としては RuO₂-TiO₂ 被覆の他に RuO₂-SnO₂ 被覆も実用化されている。ソーダ電解以外でこの他に実用化されている材料は Pt-PdO (海水電解用)、Pt-IrO₂ (一般電解用)、IrO₂-Ta₂O₅ (酸素発生用) などである。この熱分解法による製造プロセスでは触媒被覆の組成、厚みを制御することが簡単であり、大面積電極の製造が比較的容易に行えることも大きな利点である。

H. BEER の特許が生まれる前から一部に実用されてきた不溶性アノードは金属白金電極およびその変型の Pt を電気めっきした電極である。新日鉄が開発したすずめっきへの不溶性アノードの応用¹²⁾ ではフェロスタン浴での 3 kA/m² の電解が可溶性アノード (Sn) から Pt めっき Ti 電極におきかえられている。すずを含まないフェノールスルホン酸浴での酸素発生反応は純硫酸中以上の Pt 金属の損耗を伴うが、浴中の Sn²⁺ イオンは白金損耗の抑制剤として働いているようで、この例では 2.5 g/MAh 程度の白金損耗で納まっているようである。すずめっきへの寸法安定電極の適用でのもう一つの懸念は平衡論的に見て不可避である Sn²⁺ → Sn⁴⁺ の電極上での直接酸化反応であるが、現実には遅い反応となっているのが Pt めっき電極利用に成功した原因の一つである。この系統のすずめっきにメチルスルホン酸浴を用いる報告があるが、この浴中での白金の損耗は激しく、しかも Sn²⁺ の存在でも有効に抑制されないようである。亜鉛めっきでは Sn²⁺ のような抑制作用がないため損耗量が大であることと溶解した Pt による亜鉛の再溶解の危険があることなどで金属白金を触媒とする電極の使用は成功していない。

4. 硫酸溶液中での耐久性

4.1 IrO₂ 系電極

酸素発生電極触媒としての IrO₂ は 0.1 g/MAh と極めて小さい損耗速度を示し、単純には金属 Pt の 50 倍の寿命が期待できることが表 1 に示されている。しかし現実には BEER の熱分解法によって Ti 基体上に被覆した IrO₂ 電極は実用上大きな欠点を有している³⁾。それは高硫酸濃度、高温の条件では短時間で電解不能になることと、酸素が存在しない状態では硫酸に浸漬しておくだけで被覆層が剥落するということである。特に硫酸浴で高電流密度で電解すると局所的には電極表面は高濃度

硫酸環境となる点に注意が必要である。この劣化の原因は電極被覆材とチタン基体との接合部の損傷によるものである。

IrO_2 系被覆をもった Ti 基体は 40°C まではあたえられた電圧に相当する厚みのバリアー層を作るが、 $50\sim 70^\circ\text{C}$ では電圧に無関係に溶解析出型のメカニズムで腐食生成物層の成長がおこる。この層の厚みが $10\ \mu\text{m}$ に達した例もある。 90°C 以上になると腐食生成物層はなく溶解のみとなる¹³⁾。Ti 基体は腐食の観点からは硫酸溶液中の方が塩化物溶液系よりもはるかに危険である¹⁸⁾。

高橋は接合部の耐久性を調べる加速試験法として次のような方法を行った³⁾。まず調整した電極を脱酸素した 40°C 、 $4\ \text{MH}_2\text{SO}_4$ 溶液中に $215\ \text{h}$ 浸漬したのち、通常の 40°C 、 $1\ \text{MH}_2\text{SO}_4$ 溶液中で $10\ \text{kA/m}^2$ で酸素発生電解を行って電圧が $10\ \text{V}$ を超える時間で電解不能とした。表 2 に結果を引用した。より単純には 40°C $6\ \text{MH}_2\text{SO}_4$ (脱酸素) 中に浸漬して被覆の脱落するに至る時間を計ることも評価できる。金属 Pt と IrO_2 との混合被覆は IrO_2 の損耗速度は速くなるが基体との接合は極めて良い結果を示す。DSE[®] 出現以前に高性能電極として注目された Pt-Ir(30) 電極がこの系統に属している。 IrO_2 の特徴を生かすためには Ta_2O_5 との複合酸化物が優れていることがわかる。硫酸溶液系での貴金属被覆電極にとっては運転休止時に浸漬された状態にそのまま放置されることが最も危険な履歴となることに注意がいる。

IrO_2 と Ta_2O_5 との混合割合は $\text{IrO}_2(0.7)\ \text{Ta}_2\text{O}_5(0.3)$ が最適のようである³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。高橋は耐久性だけならば $\text{Ta}_2\text{O}_5(0.5)$ が良いが IrO_2 の電解損耗速度が上がるとしている³⁾。COMNINELLIS¹⁵⁾ は $\text{Ta}_2\text{O}_5(0.3)$ 組成のときに IrO_2 と Ta_2O_3 は均一に溶解し凝固溶体のように振る舞うとしている。この組成を外れると IrO_2 の選択溶解がおこる。 Ta_2O_5 が 0.55 を超えると被覆の導電率が急速に低下するとしている。KOTOWSKI¹⁴⁾ はさらに Ti 基体に特殊な前処理 (具体的記述はない) をすることで $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系の寿命が大幅に改善されるとしている。実用試験データ 19 回の平均は V_c' として $1.06 \pm 0.15\ \text{g/MAh}$ の値を示している。表 1 の 0.1 を達成するのは難しいようであり、現状の水準ではこのあたりが妥当で

あるようである。現在亜鉛電解用寸法安定電極として試供されている電極は Ir として $30\ \text{g/m}^2$ 程度担持されているもので、 $1\ \text{g/MAh}$ とすれば $10\ \text{kA/m}^2$ で 125 日の寿命となる。Ir は電流密度を下げると寿命は大幅に延びる性質があることを考慮すれば十分実用となる水準といえる。十分な基体防食がチタン基体に対して行われることで IrO_2 本来の $0.1\ \text{g/MAh}$ のレベルに達することができればさらに寿命は延びる可能性をもっている。基体としてタンタルを使うことが資源的、経済的に可能になればこのことが実現する。

電極基体と触媒層との接合部が腐食によって抵抗の高い層を生成すると、大電流密度電解の場合にこの抵抗層のオーム降下が作用して、表面にはまだ十分な触媒層が残留しているにもかかわらず電解不能となる。電極触媒表面積を定性的に評価する方法としてボルタモグラムによる方法がある。この方法は $0.3\ \text{V}\sim 1.0\ \text{V}$ (RHE) の電極電位間でのアノード走査電流量から表面積を求めるもので¹³⁾、この範囲内では電流密度はたかだか $3\ \text{mA/cm}^2$ であり、オーム降下のために働かない部分は走査電流量には影響を及ぼさない。むしろ腐食生成物層による膨潤の効果のためにみかけの触媒表面積が増加したように見える場合もある。

4.2 有機添加剤による損耗

カソード析出を望ましい状態に保つために電解浴には通常種々の添加剤が加えられる。FERRON¹⁶⁾ は銅電解採取に用いられた Pt/Ir(30) 電極、 IrO_2 被覆電極の試験結果として、電解浴に含まれるチオ尿素を原因として過電圧が $400\ \text{mV}$ も上昇し、電極の寿命が極端に劣化したことを報告している。ただし広く使われている「にかわ」については悪影響はなかったとしている。

高橋⁴⁾ によれば $0.2\ \text{M}$ のアセトニトリルを含む硫酸溶液中での IrO_2/Ti 電極は、 $10\ \text{g Ir/m}^2$ でたかだか $40\ \text{h}$ の寿命であった。有機物による損耗速度の上昇は前述の基体接合部の腐食と並んで電極耐久性の大きな障害である。有機添加剤の共存によって酸素発生の電極電位が上昇し、 IrO_2 触媒の溶解損失が増加する。前述(6)式によれば IrO_2 では $n=1.9$ であるから、 $b_A=120\ \text{mV}$ として $60\ \text{mV}$ の過電圧上昇で損耗速度 V_c は 10 倍に増加する。約 $20\ \text{mV}$ 程度の過電圧上昇であっても 2 倍の損耗速度となる。白金の例ではホルムアルデヒド、蟻酸、酢酸、アセトン、ジメチルスルホキシド、など多くの有機物がこのような影響をもっている。

酸素発生を好ましくない副反応とする電解系、たとえば過硫酸の製造などの場合にはアセトニトリルの少量添加は主反応のパーオキシ 2 硫酸 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 生成効率を格段に向上させる。このような場合には電極電位の上昇は主反応の増加に見合うわずかな値ですむので事実上触媒消耗率はほとんど増加しないで済むが、酸素発生が主反応の場合には過電圧上昇の効果が直接加わるので、大

表 2 接合部耐久性試験結果

被 覆 系	電解可能時間 (h)*	脱落時間 (h)*2
Ti/Pt	130	>1000
Ti/ IrO_2	120	290
Ti/ $\text{IrO}_2\cdot\text{Pt}(0.3)$	640	1000
Ti/ $\text{IrO}_2\cdot\text{TiO}_2(0.7)$	530	610
Ti/ $\text{IrO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5(0.3)$	4000	680

* $4\ \text{MH}_2\text{SO}_4$ $215\ \text{h}$ 浸漬後 $1\ \text{MH}_2\text{SO}_4$ $10\ \text{kA/m}^2$ 電解

*2 $6\ \text{MH}_2\text{SO}_4(40^\circ\text{C}, \text{脱酸素})$ 浸漬後の被覆脱落時間

表 3 IrO₂ 系電極被覆材の修飾と電解可能時間の向上⁴⁾

IrO ₂ 系電極被覆材	電解可能時間 (h)
(1) IrO ₂	40
(2) IrO ₂ ·Pt(0.3)	20
(3) IrO ₂ ·Pt(0.7)	7
(4) IrO ₂ ·TiO ₂ (0.7)	200(320)
(5) IrO ₂ ·SnO ₂ (0.7)	25(60)
(6) IrO ₂ ·Ta ₂ O ₅ (0.3)	250(350)

1MH₂SO₄+0.2MCH₃CN, 40°C, 0.5 A/cm²

(): Ir 担持量を等しくした場合の推定値

きな損耗率上昇となって現れる。

IrO₂ の損耗率を低下させるための方策としては、熱分解焼成温度の選択と卑金属酸化物との複合化の手段がとられる。複合化の効果の一例を表 3 に引用した⁴⁾。基板との接合部の耐久性向上に効果のあった IrO₂-Ta₂O₅ (0.3) がこの場合の IrO₂ 溶解型の損耗の抑制にも有効であった。それにしても表 3 レベルの耐久性では不十分であり、耐有機物特性の向上については多くの開発課題が残されている。

4.3 温度の効果

金属 Ir 電極を用いて酸素発生電流と損耗速度の関係の温度変化を求めると図 2 となる¹⁰⁾。図 1 の Ir について 5°C, 80°C で同様の測定を行ったものである。この図では同一の電流密度に対する損耗速度は温度が上がるほど小さくなっている。白金の場合には同様の測定を行うと温度の高い方が損耗速度が速く常識(?)を満足させてくれる。金属イリジウムに見られるこの一見特異な現象は、よく調べてみると同じ電流密度で酸素発生に必要な過電圧が温度を上げるほど低下することに原因がある。電流密度を電極電位に読みかえて、電位と損耗速度の関係を求めると、同一電位では温度が高いほど V_c が大になるという理解しやすい結果が得られる。有機物

の影響の時と同じく、損耗速度は電極電位が高いほど大になるということを一一般原則としてよい。たまたま金属 Ir では過電圧の温度効果が効きすぎて図 2 のような結果となったもので、実用上の観点からみれば、Ir の場合に温度上昇は不利な条件とはならない。ただ温度上昇は基体のチタンの腐食にとっては不利な条件であるので、総合的な評価が必要である。

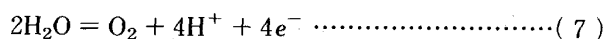
酸素発生用の貴金属被覆チタン電極は上述のように一定性能のものが供給されるレベルにはきていないが、ソーダ工業用アノードのように完成したものとはなっておらず、改良の余地が残されている。また電極の性能を生かせるように電解浴組成を少々変更することも有用である。

酸素発生電極としては、アルミニウム電解における非消耗電極が金属製錬における夢の一つである。現行のアルミニウム電解ではアルミニウム 1t 当たり約 430 kg の炭素を消費している。酸素電極が完成すれば二酸化炭素を副生しない製錬法となる。この場合も理論分解電圧の上昇は極間距離の短縮で回収できる。食塩電解用 DSE[®] の育ての親である V. de NORA は、アルミナを溶解できるという条件で選ばれている約 1000°C の溶融ふっ化物溶融塩中で酸素発生を行わせる非消耗電極(NCA[®])の可能性を述べている¹⁷⁾。浴中にセリウム化合物を添加しておく、セラミックス被覆金属基体上に酸ふっ化セリウム(Cerox)が自生して酸素発生電極となるというもので昨今流行のインテリジェント機能材料ということになる。製品アルミニウム中に混入するセリウムの処理、アノード基体材料の開発など多くの課題を残しているが、水溶液系に対しても示唆に富む研究といえよう。

5. 合金電解浴におけるアノード

5.1 アノード上での直接酸化

高速電解(電流密度 5 kA/m² 以上)では不溶性アノードの採択が不可欠であることを述べてきたが、Zn-Fe, Zn-Ni などの合金めっき系のアノード材料に対しては Fe, Ni などの合金成分の直接酸化反応に関する特性がもう一つの重要な因子になる。主反応の酸素発生反応の反応式および平衡電位(25°C)は次のように与えられる¹⁹⁾。

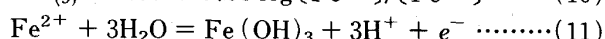


$$E_{(7)} = 1.23 - 0.06 \text{ pH} + 0.015 \log P_{\text{O}_2} \dots\dots\dots (8)$$

副反応としては鉄、ニッケルをとりあげる¹⁹⁾。



$$E_{(9)} = 0.77 + 0.06 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] \dots\dots\dots (10)$$



$$E_{(11)} = 1.06 - 0.18 \text{ pH} - 0.06 \log [\text{Fe}^{2+}] \dots\dots\dots (12)$$

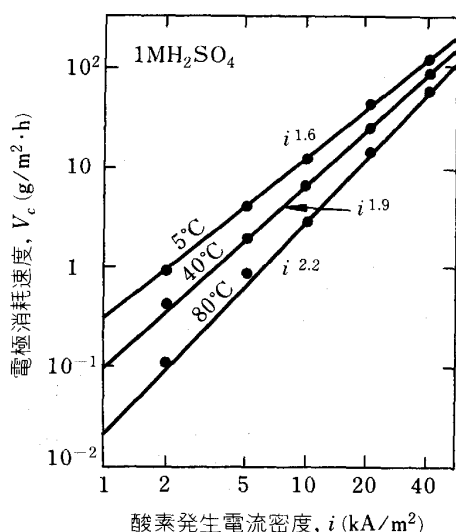
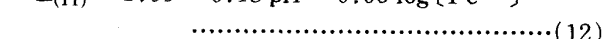
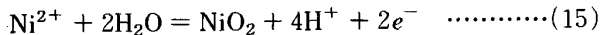


図 2 イリジウム電極の消耗速度と酸素発生
の電流密度および電解温度との関係¹⁰⁾

$$E_{(13)} = 1.75 - 0.18 \text{ pH} - 0.06 \log [\text{Ni}^{2+}] \quad \dots\dots\dots (14)$$



$$E_{(15)} = 1.59 - 0.12 \text{ pH} - 0.03 \log [\text{Ni}^{2+}] \quad \dots\dots\dots (16)$$

これらの平衡を低 pH-高電位領域での電位-pH 図として示した (図 3). Mn については式は示さないが図には平衡を示してある. 図ではイオン活量はすべて 1 としてある. 平衡論的には鉄とマンガンが酸素発生より低

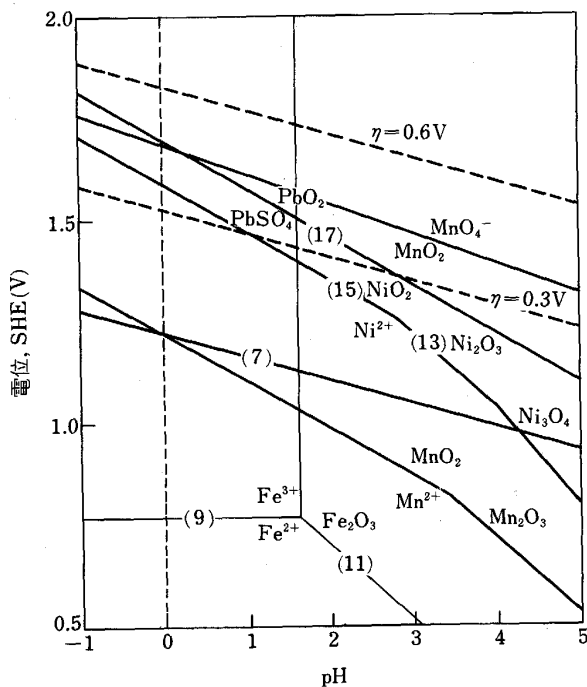
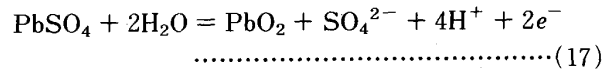


図 3 高電位域での電位-pH 図

い電位で酸化する可能性をもつ. 酸素発生は必ず大きな過電圧を伴い, 比較的過電圧の小さな IrO_2 電極でも 0.3 V くらいはある. そうなると $\text{pH} > 1$ ではニッケルの酸化が可能になる.

鉛電極では PbSO_4 から PbO_2 への酸化が次式で示される²⁰⁾.

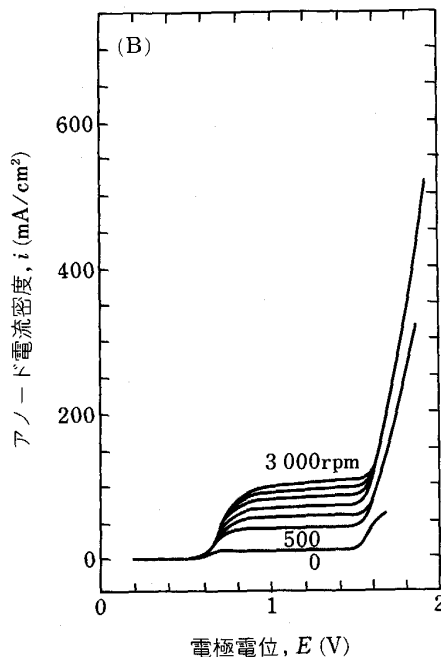
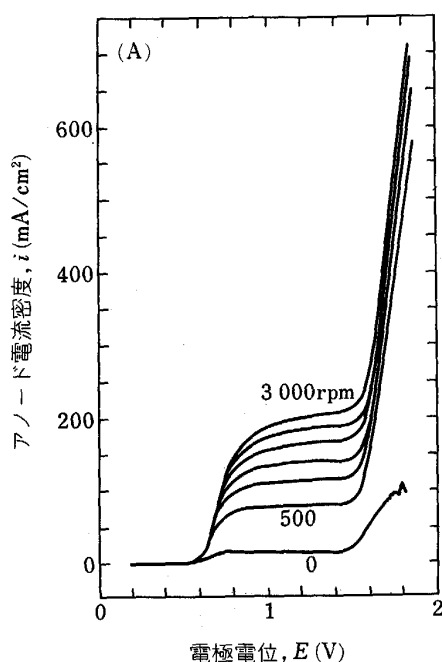


$$E_{(17)} = 1.70 - 0.12 \text{ pH} + 0.03 \log [\text{SO}_4^{2-}] \quad \dots\dots\dots (18)$$

幸いなことに PbO_2 上の酸素発生の過電圧は 0.6 V 以上であるので表面には耐食性のある電極触媒である PbO_2 が生成する. 鉛電極上では高原子価酸化物を作る金属である Fe, Ni, Co, Cr, Mn などが平衡論的には酸化する可能性をもっている. Mn の場合は MnO_4^- までの酸化が可能である. 現実には個々の電極と金属イオンの組合せに対して速度論的な検討が必要となる.

鉄(II) イオンの酸化反応は IrO_2 電極, Pt 電極上では速い反応で酸素発生の副反応としては拡散支配型の反応となる. 図 4 には IrO_2 を触媒とする回転円板電極上での式(9)の反応を示してある. 回転数 500 rpm から 3 000 rpm まで 500 rpm おきに測定した分極曲線を示してある²¹⁾. 硫酸亜鉛濃度を 0.5 M から 2.0 M に増加したときに見られる拡散電流の低下は粘度の増大に伴う Fe(II) イオンの拡散定数の減少に帰せられる. 回転数の 1/2 乗と拡散電流値のプロットは原点を通る直線を与え, Lovich の式が成立する.

鉛電極上では式(9)の直接酸化はおこらない. 一般に $\text{pH} < 2$ では Fe(II) イオンの溶存酸素による酸化も事実上おこらないとされるので, Zn-Fe 合金電解で



(A) 0.25 M FeSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 + 0.5 M ZnSO_4

(B) 0.25 M FeSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 + 2.0 M ZnSO_4

走査速度 0.05 V/s

図 4 IrO_2 回転円板電極上での Fe(II) イオンの耐化²¹⁾

Fe(III) イオンが増加するとすれば Fe(II) イオンの PbO₂ による酸化の可能性がある。この場合には鉛イオンの見かけ溶出がふえることになると思われるが、現場データの公開がないので詳細は未解明である。いずれにしろ IrO₂ 系電極を Zn-Fe 系のアノードに採用すると式(9)の反応による Fe(III) イオンの生成が物質移動律速でおこるため大量の Fe(III) イオンの処理が必要となる。Zn-Ni めっきでは Ni の酸化は IrO₂ 電極上ではおこらないものと思われる。

不溶性アノードを採用することの欠点の一つは電解系への反応原料の供給にある。アノード溶液系全体の物質収支は採用する電極で大きく変化する可能性がある。

5.2 アノード・システムの検討

酸素発生の主反応式(7)は電解系への電流の供給すなわち電子の除去と同時に水素イオンを供給していることを示している。この水素イオンは溶液に金属イオンを供給する溶解反応のときに消費されて全体としての均衡が成立する。合金めっきの金属イオンが共存している状態で式(7)を進行させるとどうしても並行して金属イオンの酸化がおこる可能性がある。

このことによる不都合を避ける方策としては、(1)水素ガス拡散アノードの採用、(2)陽イオン交換膜の利用、(3)高度反応選択性電極の開発、の三者が考えられる。

水素アノードは近年の燃料電池分野における技術開発の成果として大型(1 m × 1 m)、高性能(10 kA/m² 以上)のものが使用されている。材質はグラファイト系基体に白金を触媒として担接したもので、本質的に多孔質の構造をもっており機械的強度は低い。水素電位近傍では重金属イオンのアノード酸化は熱力学的に不可能であるから、無隔膜電解槽を組み立てることができる。欠点は大量の水素ガス利用の安全性にあり、特に高速走行ストリップと水素ガス溜を仕切るためには衝撃や短絡に対して信頼性のある電極が前提となる。

陽イオン交換膜はアニオン種の異なる水溶液系を仕切って、水素イオンのみを透過させることを可能にする。電解系に対し水素イオン供給の形で電流を供給するのがアノードの目的であるから、合目的な膜が得られれば最も応用の広い技術となる。理想膜からのずれがどの程度まで許容できるかということが本質的な問題である。また 0.2 mm 厚みの有機材料の膜がダイナミックな電解装置になじまない点が大きな欠点といえる。

高度反応選択性電極は個々の技術目標に合わせて設計されるもので一般論はないが、いずれにしろ新しい材料の発見が一つの鍵を握るという点で夢物語でもある。中には現在すでに知られている材料の組合せで可能になるものもあるのではないと思われる。何分製品のノウハウに密着している部分なので、アノードへの要求性能は当然きちんとした検討は行われているものと思われるが秘密とされているのが現状である。

6. 結 言

酸素発生用のアノードとして実用的な水準まで技術が向上してきた IrO₂-Ta₂O₅/Ti 系電極を中心にしてその特徴と問題点を述べた。この分野は古来から鉛アノードが使われており、新しいアノードが完全に鉛を置き換えるに足るだけの利点を備えているわけではないので、ここ当分は共存が計られることになろう。電解プロセスはアノード、カソード、電解浴、隔膜の四つの要素の組合せで成り立っている²²⁾。表面処理電解ではカソードは製品そのものであるので精力的な研究の対象となるが、補助的立場にあるアノードにはあまり目が向かない。しかしプロセスとしては全体のシステムが整合することが必要であり、このような新しいタイプのアノードを上手に使うことが新しい可能性を開拓することにつながることを期待したい。

終わりに工業電解プロセスについて常にお教えいただいている横浜国立大学名誉教授高橋正雄先生に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 高橋正雄: ソーダと塩素, **39** (1988), p. 261
- 2) 高橋正雄: ソーダと塩素, **39** (1988), p. 395
- 3) 高橋正雄: ソーダと塩素, **39** (1988), p. 439
- 4) 高橋正雄: ソーダと塩素, **39** (1988), p. 531
- 5) 高橋正雄: ソーダと塩素, **40** (1989), p. 191
- 6) 高橋正雄: ソーダと塩素, **40** (1989), p. 234
- 7) 高橋正雄: ソーダと塩素, **40** (1989), p. 313
- 8) 高橋正雄: ソーダと塩素, **40** (1989), p. 449
- 9) 電気化学便覧第4版 (1985), p. 270 [丸善]
- 10) 高橋正雄: エネルギー材料研究 (横浜国立大学工学部編) (1983) **4**, p. 43
- 11) 高橋正雄, 増子 昇: ソーダと塩素, **41** (1990), p. 232
- 12) T. SAITO, R. YOSHIHARA, T. SAITO and H. NITTO: Proc. 3rd International Tinplate Conference (1984), p. 99
- 13) W. N. BROOKS, D. A. DENTON and N. M. SAMMES: Proc. Symposium on Performance of Electrodes (1989), p. 39; The Electrochemical Society Proceeding, ed. by F. HINE, Volume 89-10 (1989)
- 14) S. KOTOWSKI and B. BUSSE: Proc. Symposium on Performance of Electrodes (1989), p. 245; ECS Symp., Vol. 89-10 (1989)
- 15) C. COMINELLIS and E. PLATTNER: Proc. Symposium on Performance of Electrodes (1989), p. 229; ECS Symp., Vol. 89-10 (1989)
- 16) C. G. FENON and P. F. DUBY: Proc. Symposium on Performance of Electrodes (1989), p. 259; ECS Symp., Vol. 89-10 (1989)
- 17) V. de NORA: Proc. Symposium on Performance of Electrodes (1989), p. 1; ECS Symp., Vol. 89-10 (1989)
- 18) 黄 雲碩, 虫明克彦, 増子 昇: 電気化学, **56** (1988), p. 279
- 19) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions (1974) [NACE-CEBELCOR]
- 20) A. T. KUHN: The Electrochemistry of Lead (1979), p. 315
- 21) 虫明克彦, 増子 昇: 材料とプロセス, **3** (1990) p. 644
- 22) 山内睦文, 坂尾 弘, 増子 昇: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 645