各種水溶液中における白金-ロジウム被覆チタン
電極のアノード特性*

高 須 雅 己**, 佐 藤 栄 一***

宇都宮大学大学院 *宇都宮大学工学部

Anodic Characteristics of Platinum-Rhodium Coated
Titanium Electrode in Various Aqueous Solutions

Masaki Takasu** and Eiichi Sato***

**Graduate School, Utsunomiya University

***Faculty of Engineering, Utsunomiya University

The use of Pt-30% Rh coated titanium electrode as an insoluble anode for cathodic protection in sea water has been investigated. The coating methods applied were thermochemical reduction with and without further baking of the reduced product in an electric furnace. The baked and unbaked electrodes are called "oxidized Pt-Rh" and "reduced Pt-Rh", respectively. The anodic polarization curves of these electrodes were determined in NaCl, Na₂SO₄ solutions, and artificial sea water, and compared with those of Pt and Rh. Experiments by constant-current electrolysis and EPMA observation were also conducted. Both electrodes exhibited chlorine overvoltage similar to that of Pt at low current density, and similar to that of Rh at high current density. Oxygen overvoltage of these electrodes in Na₂SO₄ solution was similar to that of Rh. Cyclic voltammograms and EPMA observation showed that the states of coating of both electrodes were different from before electrolysis, but nearly identical after constant-current electrolysis. A part of coatings on "reduced Pt-Rh" peeled off during constant-current electrolysis. On the contrary, in the "oxidized Pt-Rh", no peeling was observed. The "oxidized Pt-Rh" showed lower overvoltage than the "reduced Pt-Rh". In conclusion, the "oxidized Pt-Rh" as an insoluble anode for cathodic protection was superior to the "reduced Pt-Rh".

1. 結 言

海洋開発用鉄鋼構造物に対する防食法については今までにも多くの研究がなされており、著者らも鉛あるいは鉛合金を用いて、外部電源法における不溶性アノード材料の研究¹⁾を行ってきた。しかし鉛合金が比較的優秀な電極であっても、その消耗度は $0.03 \text{ kg/A} \cdot \text{yr}^{2)}$ とされており、寿命という点から考えればまだまだ不十分なものと言える。

ところが最近、耐食性および触媒能の優れた食塩電解用アノード材として注目を集めているものに、チタン基板上に白金族酸化物を熱分解法により被覆した、いわゆる DSA がある。被覆酸化物と基板との機械的密着性は

一般的に良好であり、特にルテニウムなどの酸化物の場合にはその結晶構造³⁾が TiO₂ と同形であるということが注目されている。また、これらの電極触媒能は被覆金属によって大きな相違があり⁴⁾、Pt-Ir 二元被覆の研究も Fajta⁵⁾、Atanasoski⁶⁾ によって行われている。しかしながら、それらの研究の多くは食塩電解に注目したものであり、食塩電解以外の応用研究例は少ない。

貴金属の不溶性アノードとしては従来から白金（メッキあるいはクラッド）が一部で用いられてきたが、白金には不活性化という問題がある。その防止策として合金化の研究が行われ、Pt-Ir の研究⁷⁾が報告されているのに対して、Pt-Rh は検討されていない。そこで著者らは、熱分解法により Pt-Rh 電極を作製し、海水中での使用に注目して、各種水溶液中における電気化学的挙動を電位走査法、定電流電解法などによって研究した。また EPMA を使用して表面観察も行ったので報告する。

* 1976年5月金属表面技術協会第53回学術講演大会にて発表

, * 〒321-31 栃木県宇都宮市石井町 2753
2753, Ishiimachi, Utsunomiya 321-31, Japan

2. 実験方法

電極の作製にあたっては特許⁹⁾を参考にして行った。その方法を次に述べる。まず基板となる工業用純チタンをエメリーペーパーで研磨し、次いでトリクレンにより脱脂を行った後、フッ化水素酸で酸化物を除去する。塗布溶液は、塩化白金酸 1g および塩化ロジウム 1g をそれぞれエチルアルコール 15cc に溶解させ、さらにテレピン油とラベンダー油を 2 : 8 の割合で混合した液を 25 cc ずつ添加して、2 種の溶液をつくり、これを所定の重量パーセントになるよう混合したものである。本実験では、Pt : Rh が 7 : 3 となるよう調製した。以上のようにして準備した溶液を清浄にしたチタン上に塗布し、塗布ごとに都市ガスの酸化炎中で加熱化学還元を行い、全体での被覆厚さが 1 μ となるような電極を作製した(以下、還元 Pt-Rh と称する)。また、還元 Pt-Rh を開放型電気炉中で加熱処理を行ったもの(以下、酸化 Pt-Rh と称する)も使用した。前述の特許によると、電気炉中での加熱処理温度が高いと電極に亀裂が生じやすく、低いと高電流密度域での耐食性に問題があるとしている。また、加熱処理による主な効果として耐食性が向上すると指摘している。そこで、加熱処理温度は 500°C で 2 時間一定とした。

このようにして準備した電極を、アラルダイト、パラフィンおよびシーラント (KE 42) を用いて所定面積を残し絶縁被覆を施した。特別な前処理は行わず、蒸留水で洗浄後、実験に供した。

電解槽には H 型電解槽を用い、対極は白金黒付白金を使用した。ただし、定電流長時間試験では 500cc ビーカー中で対極をステンレスとし、24 時間ごとに液交換を行った。照合電極には飽和甘コウ電極あるいは硫酸第一水銀電極を用いたが、電位はすべて飽和甘コウ電極基準で表わした。また、IR 降下の影響を最小限とするために、キャピラリーをなるべく電極表面に近づけるようにした。0.5 N NaCl および 0.5 N Na₂SO₄ 溶液は市販の特級試薬と蒸留水とから調製した。人工海水は May⁹⁾の方法に従い、pH を 8.2 とした。

通常分極曲線を測定する時は設定電位自動加減装置(日亜計器製 K-3)を用い、サイクリックボルタンメトリーには特殊波形発生器(幸和電子製 LU-101)を用い、ポテンショスタット(日亜計器製 NP-G1000H)を介して XY-T 記録計(渡辺測器製 WX-432)に記録させた。定電流電解では、定電圧・定電流直流電源(高砂製作所製 GP050-2)で電流を規制し、ポテンショメーター(日亜計器製)で電位を定期的に測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 EPMA および X 線回折による観察

Fig. 1 は実験前の還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh の走査型電子顕微鏡および X 線マイクロアナライザーによる観察結果である。酸化 Pt-Rh は還元 Pt-Rh に比較して表面があらくなっているのがわかる。次に白金、ロジウム、チタンの元素分布をみると、還元 Pt-Rh では白金とロジウムが均一に分布し、チタンは SEI の電子線が集中している箇所(突起部と考えられる)に多く分布している。一方酸化 Pt-Rh では、突起部に白金とロジウムが少ないのに対し、チタンが還元 Pt-Rh の時と同様に突起部に多く分布している。これは、表面から数 μ の厚さまで分析できる X 線マイクロアナライザーの特性を考慮すると、検出されるチタンの大部分は基板チタンによるものと思われる。したがって、チタンの多く分布しているところは、被覆層の薄い箇所であると考えられ、特に酸化 Pt-Rh では被覆元素の分布がチタンと逆の関係になっており、被覆層の厚さが不均一であると考えられる。被覆物の X 線回折による同定では、還元 Pt-Rh はもとより、酸化 Pt-Rh でも明確な酸化物ピークは観察されずに、固溶した合金のピークが現われているだけである。還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh を比較してみると還元 Pt-Rh の方が合金のピークが鋭くかつ大きくなっており、合金の結晶性が酸化 Pt-Rh より良いことがわかる。以上の結果から、電極作製時の酸化物生成はごく少量であるか、生成されたとしても非結晶性のものと考えられる。

3.2 0.5 N NaCl 中での分極特性

Fig. 2 は、0.5 N NaCl 中における還元 Pt-Rh、酸化 Pt-Rh、実験前に -0.2 V にて 10 分間カソード還元を行った白金(以下、活性白金と称する)、一度アノード分極実験に供した白金(以下、不活性白金と称する)と、白金の場合と同様な処理を行った活性ロジウムおよび不活性ロジウムのアノード分極曲線である。なお、図中の線で結ばれていない丸印は自然電極電位を示す。まず、ロジウムを除く 4 種類の電極に注目すると次のようになる。分極初期に流れる残余電流は電気二重層の充電や電解液の不純物に影響されるが、電極表面の酸化状態が高次の電極(酸化 Pt-Rh と不活性白金)と酸化状態が低次の電極(還元 Pt-Rh と活性白金)を比較すると、後者の電極の方が電流値が大きくなっている。これは残余電流の多くが電極表面の酸化物生成反応に起因しているためと考えられ、酸化状態が高次の電極に比べ低次の電極の方が、酸化物生成反応がより活発なことを示していると推察できる。

次いで、0.95 V 付近から塩素あるいは酸素の発生によって電流増加の速度が大きくなってくる。塩素発生および酸素発生平衡電位を次式に示す(25°C, pH 5.3)。

Fig. 1. SEM photographs and characteristic X-ray image patterns of "reduced Pt-Rh" and "oxidized Pt-Rh". (a) SEI of "reduced Pt-Rh", (b) Pt-M α of "reduced Pt-Rh", (c) Rh-L α of "reduced Pt-Rh", (d) Ti-K α of "reduced Pt-Rh", (e) SEI of "oxidized Pt-Rh", (f) Pt-M α of "oxidized Pt-Rh", (g) Rh-L α of "oxidized Pt-Rh", (h) Ti-K α of "oxidized Pt-Rh".

$$\text{Es.c.e.} = 1.11 + 0.0296 \log P_{\text{O}_2} - 0.0591 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{V})$$

$$\text{Es.c.e.} = 0.983 + 0.0148 \log P_{\text{O}_2} - 0.0591 \text{ pH} \quad (\text{V})$$

平衡電位値から水の放電による酸素の発生が優先するとも考えられるが、本実験では塩素分圧を規制していないために初期の分圧は小さいことが推定され、分圧が小さければ当然塩素発生の平衡電位は卑にシフトして1 V以

下の値にもなりうる。また 3.3 (Fig. 5) に示す 0.5 N Na₂SO₄ 中における酸素発生反応のグラフと Fig. 2 の各々の Tafel 傾斜を比較すると、Fig. 2 の方がかなり小さな値をとり、この領域では塩素発生が優先していると考えられる。したがって、平衡電位近傍の初期の段階においても反応の大部分は塩素発生反応で一部が酸素発生反応であり、この両反応が同時におこっているものと推察

Fig. 2. Anodic polarization curves for various electrodes in 0.5 N NaCl.

される。ここで、分解電位¹⁰⁾の求め方に従って塩素発生電位*をグラフから求めてみると、4種とも1 V 前後であり、酸化 Pt-Rh が一番卑な電位を示し、以下、還元 Pt-Rh、活性白金、不活性白金の順となる。還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh は、ともに塩素過電圧の小さな電極であると言えるだろう。すべての電極において1.05 V から1.15 V の範囲で直線性を示し、その Tafel 傾斜は4種とも約0.05 V/dec.であるが、還元 Pt-Rh と活性白金は他の2種より傾斜が小さい。

活性白金と還元 Pt-Rh で1.3 V 付近から現われる電流の減少は、電極表面が高次の酸化物に覆われる¹¹⁾ことによるものであろう。還元 Pt-Rh は加熱化学還元によって被覆物を付着させたものであり、多少酸化物が生成されていると考えられるが、その酸化物は低級かつ少量であるために活性白金と類似した挙動が現われたものと推測される。予備実験の段階で Pt : Rh が6 : 4のものを同様な実験に供したが、その時にはこのような現象は確認されておらず、この現象が白金によるものであり、その含有量が60%以下になると現われないとと思われる。また、一度不活性化してしまうと活性化処理を加えないかぎり活性の特性は示さない。電流密度が10 mA/cm²より大きくなると、泡の停滞などにより電流増加が鈍る。

次にロジウム分極曲線を検討する。活性と不活性の違いが自然電位では顕著であるが、それ以外はほとんど差異がない。Tafel 傾斜は前述の白金系電極より大きくなっているが、高電位域での電流密度は白金系電極に比べ大きく、その電流密度は還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh のものと類似している。

Fig. 3 に溶液の pH をアルカリおよび酸性に調整した時のアノード分極曲線を示す。pH を大きくすれば当然

Fig. 3. Effect of pH on anodic polarization curves for "reduced Pt-Rh" in 0.5 N NaCl.

酸素発生平衡電位は卑に移行し、さらに、OH⁻ の放電が反応に関与するとともに、酸性溶液中における酸素発生反応に比べて低過電圧域の Tafel 傾斜が小さくなる¹²⁾ことも考えられる。そうした影響で、pH 12 および pH 11 では酸素の発生と考えられる電流の増加が0.5 V 付近から観察された。DSA 上での酸素発生反応に対する溶液の pH による影響を調べた研究¹³⁾では、アルカリ域に調整した時、最初に OH⁻ の放電による酸素発生が起こり、限界電流が現われた後、Tafel 傾斜の大きな H₂O の放電による酸素発生がおこるとしている。本実験でも類似の結果を得たが、H₂O からの酸素発生がおこる時点ではすでに塩素発生平衡電位を過ぎており、pH にほとんど左右されない塩素発生が優先しておこることがグラフの形状からも推察される。

酸性域に調整した場合は pH 未調整とあまり大きな差異はみられないが、Tafel 傾斜が小さくなり約0.04 V/dec.である。これは、未調整の場合と比較して一層酸素発生の影響が減少したことによるものであろう。すなわち、その領域における電極反応中には Tafel 傾斜を大きくする酸素発生反応も幾分含まれ、その量は pH が大きくなる程増すものと推定される。

水素発生と塩素発生間の電位で、電極がどのような性質を示すか興味のあるところであり、0.5 N NaCl 中における各電極のサイクリックボルタングラムを Fig. 4 に示す。還元 Pt-Rh および活性白金で -0.2 V ~ -0.4 V に現われるカソード電流のピークは酸化物還元に対応すると思われるが、後に示す硫酸ナトリウム中の場合に比較してかなり卑な電位であり、不可逆性の強いことが予想される。酸化 Pt-Rh と活性ロジウムではその還元ピークが出ておらず、酸化 Pt-Rh では表面が高酸化状態にあり、新たな酸化物があまり生成されないのと、焼成

* 酸素発生も同時に起こっていると考えられるが、便宜上塩素発生電位と称する。

によって生成された酸化物層が還元されにくいためにはないと推察される。

3.3 0.5 N Na_2SO_4 中での分極特性

各種電極の 0.5 N Na_2SO_4 中におけるアノード分極曲線を Fig. 5 に示す。還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh の大きな相違はみられず、塩素発生反応の時と同様な方法で酸素発生電位を求めると、両電極とも約 0.97 V である。Tafel 傾斜は、還元 Pt-Rh で約 0.15 V/dec., 酸化 Pt-Rh では約 0.13 V/dec. となった。酸素発生平衡電位を(2)式から計算すると、酸素分圧を 1 と仮定した場合でも 0.664 V (pH 5.4) であり、双方とも酸素過電圧の大きな電極であると言える。また Tafel 傾斜から考えて、この pH において還元および酸化 Pt-Rh 上で起こる酸素発生反応が、いわゆる遅い反応となっていることが確認された。全体的な分極曲線の形状は活性ロジウムのもと類似している。活性白金と不活性白金の差は明らかに存在し、活性白金は NaCl 中とは違って分極に伴い徐々に不

Fig. 4. Cyclic voltammograms for various electrodes in 0.5 N NaCl. Sweep rate=50 mV/sec.

Fig. 5. Anodic polarization curves for various electrodes in 0.5 N Na_2SO_4 .

活性化するようである。この違いは、アニオンの違いによる酸化物生成機構あるいは生成速度の相違が原因と考えられるが目下検討中である。

Fig. 6 に 0.5 N Na_2SO_4 中における両電極のサイクリックボルタングラムを示す。酸化物還元ピークは 0.2 V 付近に現われている。水素原子の吸着とその酸化が関与すると思われる -0.4 V から -0.8 V の範囲での電流密度が NaCl 中に比較して大きい。

3.4 人工海水中での分極特性

人工海水中における還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh のアノード分極曲線を Fig. 7 に示す。1.0 V 付近に明確な屈曲点が双方ともに存在する。0.75 V 付近からの電流増加は酸素発生であり、1.05 V 付近からの増加は塩素発生であると推定される。最初の電流増加は、熱力学的に考えても塩素発生の平衡電位より卑な電位でおこっており、酸素発生に起因する電流としか考えられない。また、還元 Pt-Rh では NaCl 中と同様な不活性化現象がみられた。

Fig. 6. Cyclic voltammograms for "reduced Pt-Rh" and "oxidized Pt-Rh" in 0.5 N Na_2SO_4 . Sweep rate=50 mV/sec.

Fig. 7. Anodic polarization curves for "reduced Pt-Rh" and "oxidized Pt-Rh" in artificial sea water.

Fig. 8 には人工海水中において還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh を 50 mA/cm^2 で電解した時のアノード電位の経時変化を示す。各々 3 本ずつ示してあるが、これは再現性をみたものである。両電極とも不活性化による電位上昇は観測されていない。全体的に酸化 Pt-Rh の方が還元 Pt-Rh に比べ電位が低い。また、還元 Pt-Rh では一部の電極に被覆物がハクリする現象が現われた。これはサイクリックボルタングラムを測定していないものにも発生しており、電極作製時における被覆物の密着性が悪かったためと推定される。一般に還元 Pt-Rh の密着性は焼成を行った酸化 Pt-Rh より劣る。しかし、基板のチタンは耐食性が良く簡単には腐食が進行しないし、多少のハクリでは電位上昇もほとんど引き起こさなかった。

Fig. 9 は人工海水中における両電極の電解前と 10 日

Fig. 8. Time variation of potential for “reduced Pt-Rh” and “oxidized Pt-Rh” during electrolysis at anodic current density of 50 mA/cm^2 .

Fig. 9. Cyclic voltammograms for “reduced Pt-Rh” and “oxidized Pt-Rh” in artificial sea water. Sweep rate = 100 mV/sec .

間電解後のサイクリックボルタングラムである。還元 Pt-Rh では電解後の方が酸化物生成と還元の電流が大きくなっており、表面の酸化がかなり進んでいることが推測される。酸化 Pt-Rh に関しても、酸化物の還元ピークの出現が特徴的である。これは還元 Pt-Rh と同様に、表面に生成された酸化物が多量であることを示すものであろう。還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh の 10 日間電解後のサイクリックボルタングラムを比較するとほとんど差異がなく、同じような特性を示していると考えられる。20 日間電解後、30 日間電解後のサイクリックボルタングラムも大差はなかった。

Fig. 10 は定電流電解後の還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh の走査型電子顕微鏡写真である。両電極ともサイクリックボルタングラムを測定していないものである。還元 Pt-Rh では右半分の黒い部分が被覆物のハクリしたところであり、ハクリ状況などから考えて、ハクリは被覆物と基板の界面でおこったと推定される。実験前の還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh の表面状態にはかなりの差があったのに対し (Fig. 1 参照), 電解後は被覆部の表面状態が類似してきている。これは双方の電極で、同様な酸化物層形成が電解中に進行したことによるものであり、Fig. 9 の結果ともよく対応している。

4. 結 言

還元 Pt-Rh および酸化 Pt-Rh を海水中で電気防食用電極として使用することを目的に行った実験の結果、結

Fig. 10. SEM photographs of (a) “reduced Pt-Rh” and (b) “oxidized Pt-Rh” after electrolysis for 31 days.

論は次のとおりである。

(1) 還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh はともに塩素過電圧の小さな電極であり、低電流密度域では白金に、高電流密度域ではロジウムに類似している。

(2) 還元 Pt-Rh は塩素イオンを含む溶液中で顕著な不活性化現象が現われるが、活性白金の不活性化現象より不活性化の度合いが小さい。

(3) 還元 Pt-Rh と酸化 Pt-Rh はともに酸素過電圧が大きく、活性ロジウムとほぼ同程度であった。

(4) NaCl 溶液中と Na₂SO₄ 溶液中での活性白金および還元 Pt-Rh の不活性化現象は異なり、アニオンの違いによる酸化物生成および物性の相違によるものと思われる。

(5) 人工海水中での定電流電解では、還元 Pt-Rh の一部にハクリをおこすものがあったのに対し、酸化 Pt-Rh ではそのようなこともなく、アノード電位も還元 Pt-Rh より一般的に低く、還元 Pt-Rh に比べ優秀であった。

終わりに、本研究を行なうにあたり、鶴見曹達(株)より試料の一部を提供していただいた。厚く感謝いたします。

(Received July 29, 1976)

文 献

- 1) 菊池芳紀, 佐藤栄一: 防食技術, **24**, 459 (1975).
- 2) 日本学術振興会: “金属防蝕技術便覧”, p. 585, 日刊工業新聞社 (1975).
- 3) F. A. Cotton & J. T. Mague: *Inorg. Chem.*, **5**, 317 (1966).
- 4) 高橋正雄: ソーダと塩素, **26**, 267 (1975).
- 5) G. Fajta, G. Fiori, & J. W. Augustynski: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 928 (1969).
- 6) R. T. Atanasoski, B. Ž. Nikolić, M. M. Jakšić, & A. R. Despić: *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 155 (1975).
- 7) G. Fajta, G. Fiori, & A. Nidola: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1333 (1970).
- 8) 鈴木 脩, 福永富雄, 久保山純: 日本特許, 19789; 19799 (1973).
- 9) T. P. May & A. L. Alexander: *Broc. ASTM*, **50**, 1131 (1950).
- 10) 外島 忍: “基礎電気化学”, p. 332, 朝倉書店 (1973).
- 11) 高橋正雄: “材料基礎工学の電気化学的研究”, No. 1, p. 5, 横浜国立大学工学部材料基礎研究施設 (1966).
- 12) 田村英雄, 岩倉千秋, 福田健市: 電気化学協会第 42 回大会講演要旨集, p. 23 (1975).
- 13) R. T. Atanasoski, B. Ž. Nikolić, M. M. Jakšić, & A. R. Despić: *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 159 (1975).