白金被覆タンタル陽極

Platinized Tantalum Anodes

貴金属めっきの陽極として用いられている、白金—タンタル陽極の耐食性を中心に、その性質使用方法について解説する。

藤 原 章 祐*

Shosuke Fujiwara

1. はじめに

不溶性陽極として、すぐれた耐食性のタンタル、ニオブなどの金属を母材とした白金陽極が種々開発されている。これらの金属表面は安定な酸化物で被われており、不溶性陽極として良く用いられている白金—チタン陽極が腐食されるような条件下でも、使用可能な不溶性陽極として注目されている。

タンタルを不溶性陽極として使用するには、タンタル素地上に密着のよい白金被覆を行なう必要がある。白金めっき法で行なう場合、タンタルの酸化皮膜を除くために、フッ酸—過酸化水素水混合水溶液やフッ酸—硫酸溶液中での陽極電解の前処理が必要である。

さらに、すぐれた密着を得るために、めっき後に熱処理を施さねばならず、得られた白金めっき皮膜にはピンホールが存在し、これらの困難さのために、チタン母材のようなめっき加工による白金被覆は、あまり行なわれ

ていない。白金—タンタル陽極は主にクラッド技術により、種々商品化されており、無水の白金溶融塩による加工法も開発されている。本稿では白金—タンタル陽極の耐食性、使用方法などについて述べる。

2. タンタルの性質

ギリシャ神話のタンタラスに、ちなんで命名されたタンタルは、白金に似た外見で、展延性をもち、加工性はタングステンなどよりも容易で、純タンタルは銅に似た柔らかさの金属である。物理的性質を白金、チタンとともに表1に示す。タンタルの化学的性質についてはふっ化水素酸、融溶アルカリに可溶であるが、硝酸、塩酸、硫酸、王水および有機塩類には、すぐれた耐食性を示す。

母材の陽極としての特性は図1に示すように、電位が10V以上になるとチタンに腐食が始まるが、タンタル、ニオブでは、破壊電位100V以上で、表面酸化皮膜が非常に安定な

* 富士プラント工業(株)研究室 室長
〒591 大阪府堺市野違町2—6
☎ 0722 (59) 5959

* Fuji Plant Industrial Co., Ltd.
2-6, Notocho, Sakai-shi, Osaka 591

ことを示している¹⁾。

3. 白金—タンタル 陽極の耐食性

白金—タンタル陽極の製造には、一般的にクラッド法で行なわれており、めっき加工にあるようなピンホールなどの欠点のない6~12 μ mの白金被覆で、棒状、平板状、網状の形状のものが造られている。ここでは、写真1に示したような、網目2mmの微細メッシュ状白金クラッドタンタル陽極と、白金めっきによる白金—チタン陽極の種々の酸に対する耐食性を、電解後の重量変化より求めた結果を表2に示す²⁾。

硫酸の場合、重量変化は少なく、白金表面が黄—オレンジ色となることがあり、これらは PtO_2 と PtO_3 の混合物と考えられる。シアン化カリウム溶液には、白金は少しづつ溶解するがチタン陽極の場合、表面は黒色の析出物でおおわれ、表面より除去が困難で重量増加として計量されている。白金が溶解するのは $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{4-2}$ や $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ などの安定な錯イオンを形成するからであろう。

ハロゲン化水素酸の場合、タンタルとチタンとは異なった重量減を示し、タンタルの耐食性の良いことがわかる。チタン陽極はすべてのハロゲン化水素酸におかされて、はく状に白金がはく離する現象がみられたが、タンタル陽極においてはみられなかった。チタン酸化物の臭化水素酸における破壊電圧は、S

図1 25°Cの3%NaCl溶液中におけるTi, Taの陽分極挙動
表1 物理的性質

	白金	タンタル	チタン
酸化物破壊電圧	—	144	14
電気抵抗 $\mu\Omega\text{cm}(20^\circ\text{C})$	10.6	12.4	48
比重 (293°K)	21.4	16.6	4.54
融点 (°C)	1774	2850	1800
線膨張率 (deg^{-1})	9.1×10^{-6}	6.6×10^{-6}	8.5×10^{-6}

ECに対して2V以下と低く、チタン陽極の白金めっきのピンホールやエッジのめっきの薄いところより腐食が始まっている。このようにハロゲン化水素酸の場合、母材が溶解して陽極としての寿命を短くしている。

実験後、溶液中のタンタル、チタンの濃度を求めると塩酸では検出限界以下で、臭化水素酸ではチタン $5 \times 10^3 \text{ppm}$ 、ほうふっ化水

素酸ではチタン $2.4 \times 10^3 \text{ ppm}$ で、タンタルは、これらの酸では検出限界以下であった。ふっ化水素酸溶液ではチタン $2.4 \times 10^3 \text{ ppm}$ 、タンタル $1 \times 10^3 \text{ ppm}$ と腐食溶解している。これは、 TaF_6^- や TiF_6^{2-} の錯イオンを形成し溶解すると考えられる。ふっ化水素酸以外の酸において、タンタルはすぐれた耐食性を有していることがわかる。

4. 実際の使用例

4-1 貴金属めっき浴

アメリカでは白金—タンタル陽極が、20年前より使用され、広く普及している。酸性金めっき浴などの通常の使用では、今まで破損したという報告はなく、20年前のものが今でも使用されている。白金—チタン陽極が平均18カ月位の寿命であることを考えると、白金—タンタルの永久ともいえる長寿命は、タンタルが高価であるという欠点を十分に補なうものである。

実際の使用に際し、まれに低 pH の酸性金めっきストライク浴などで、黄色の析出物があるが、陽極の問題と言うよりはめっき浴の問題で、うすいシアン化カリウムで除去できるし使用上問題はない。他のロジウム、パラジウムなどの貴金属めっきにも同じように使用されている。

写真1 白金—タンタルクラッド電極

表2 各種電解液に対する重量変化

溶 液 名	陽	極	電流密度 mA/cm^2	重量変化 $\text{g/cm}^2 \cdot \text{A} \cdot \text{hr} \times 10^6$
	白金厚 μm	陽 材		
48 g/l H_2SO_4	2.5	T i	55	+0.48
	3.2	T a	60	-0.0017
	6.4	T a	60	+0.059
35 g/l HNO_3	2.5	T i	55	-1.0
	3.2	T a	60	-0.52
	6.4	T a	60	-0.42
2.5g/l HBr + 1.5g/l H_2SO_4	2.5	T i	50	-0.25
	3.2	T a	52	-0.07
	6.4	T a	52	-0.07
60 g/l KCN	2.5	T i	12.5	+7.1
	3.2	T a	25	-1.1
	6.4	T a	25	-0.44
233 g/l HCl	2.5	T i	12.5	-29.0
	3.2	T a	25	-0.053
	6.4	T a	25	-0.49
72 g/l HBr	2.5	T i	12.5	-470
	3.2	T a	25	-0.38
	6.4	T a	25	-0.011
190 g/l HBF_4	2.5	T i	20-40	-1000
	3.2	T a	50	-1.5
	6.4	T a	50	-0.09
110 g/l HfF	2.5	T i	20	-44000
	3.2	T a	16	220
	6.4	T a	16	-490
11.5 g/l HF	3.2	T a	8.3	-96
	6.4	T a	8.3	-140

表3 各クロムめっき浴に対する重量変化

浴 組 成 g/l	温度 $^{\circ}\text{C}$	電 圧 V	電流密度 mA/cm^2	重量変化 $\text{g/cm}^2 \cdot \text{A} \cdot \text{hr} \times 10^6$
CrO_3 504 H_2SO_4 5	85	5.1~7.7	1100	-1.0
CrO_3 248 H_2SO_4 1.9 K_2SiF_6 11.3	45	3.6~10	232~464	-0.6
CrO_3 248 H_2SO_4 2.5 NaF 0.2	50	3.5~15	232~464	-0.1

4-2 ニッケルめっき浴

ニッケルめっきにおいては、均一なめっきを得るための補助陽極として、最近では高速度めっきの陽極として使用されている。ニッケルめっき浴中のイオウを含む第一次光沢剤などの有機添加物によって、白金が溶解するという報告³⁾もあり注意が必要である。また高速度めっきに使用する場合、pHの低下に注意する必要がありpHを炭酸ニッケルで補正し、塩化物を含まない浴で行なうのがよい。まれに白金表面に黒色の析出物が見られる場合があるが、通電には影響なく使用できる。

4-3 クロムめっき浴

一般に鉛不溶性陽極が使用されているが、白金陽極を用いると浴電圧を下げ、高電流密度での使用が可能になる。クロムめっき浴に対する耐食性を表3に示す。ふっ化物を含む浴でも条件によっては十分に使用できる。

4-4 亜鉛めっき浴

硫酸亜鉛浴の場合、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウムを導電塩とするものには問題なく使用されている。塩化アンモニウムの存在は白金—タンタル陽極を消耗させることがあるので注意を要する。

4-5 高速銀めっき浴

フリーシアンの多い銀めっき浴にも、実際上問題なく使用されているが、低シアンの高速度銀めっき浴には最適である。この場合、毎秒 $1\mu\text{m}$ 位の高速度めっきが可能で、自由な形に加工できる網状の陽極は、特殊なめっき槽の構造に十分に対応している。

4-6 その他

スズ、銅めっき浴や電解回収の陽極として、酸の再生回収の陽極などに、高価な白金の経済的な利用法として用いられている。

5. 使用上の注意と経済性

白金—タンタル陽極にはメッシュ状、平板状

写真2

大型不溶性
陽極の例

があり、自由な形状と大きさに加工し、利用できる。大型の高電流を流す陽極には、銅などを心材に用い、タンタルで表面をクラッド加工したものや、タンタルでパイプスの補強フレームをもうけるなどして⁴⁾、電流の均一化をはかる必要がある。(写真2参照)

単なる浸せきでは腐食性のない有機添加剤でも、電解によって白金が侵される場合もあり、母材を腐食すると考えられる条件でも、実際上問題なく使えることもあるので予備実験されることが望ましい。同じ白金—タンタル陽極を異なった溶液で、繰り返し使用することは避けたほうがよい。たとえば、塩酸溶液とシアン溶液で、交互に使用すると、それぞれの溶液での単独使用に比べて、寿命が短くなる。

タンタルは非常に高価な材料であるが、網状にして見掛けの表面積を大きくとったり、そのすぐれた耐食性により、陽極の付け換え洗浄などのメンテナンスの手間が軽減されるなど利点も多い。最近、経済的な理由により耐食性はやや劣るが、ニオブによるクラッド電極も開発されており使用されている。

(254 ページへつづく)

7. ま と め

二酸化鉛電極はすぐれた酸素過電圧，耐久性を示すため，貴金属系電極に代わる安価な陽極として注目されており，酸素発生領域における電解にきわめて有用である。ことに最近，大型電極の製造が可能となったことにより，今後，広く各方面での実用化が期待できる。

文 献

- 1) F. D. Gibson; U. S. Patent 2, 945, 791 (1960).
- 2) J. C. Grigger; U. S. Patent 2, 945, 790

(1960).

- 3) K. Sugino; Bull. Chem. Soc. Japan **23**, 115(1950)
- 4) 深沢；特公昭 55-9472.
- 5) 田村；化学 **33**, 407 (1978).
- 6) K. Sugino; J. Electrochem. Soc. **116**, 203 (1969).
- 7) K. Sugino; J. Electrochem. Soc. **109**, 419 (1962).
- 8) A.T. Kuhn; Industrial Electrochemical Processes, pp. 530, Elsevier, Amsterdam (1971).
- 9) A.T. Kuhn; The Electrochemistry of Lead, p.243, Academic Press, London (1971).

P 279 よりつづく

6. お わ り に

白金-タンタル陽極について述べてきたが，めっきの高品質化，高速化にともなって要求される陽極の品質は高度なものになっており，タンタルのすぐれた耐食性は有用な陽極と考える。

文 献

- 1) W.R. Jacob, Corrosion Prevention & Control, August, 6 (1975)
- 2) P.M. Skomoroski, PLATING, **60**, 1115 (1973)
- 3) M.A. Warner, Trans. Inst. Metal Finishing, **45**, 83 (1967)
- 4) U.S. Patent, Dec. 24, 1974, No. 3856653

電解式メッキ膜厚計

—モデルK-80—

一定面積を一定電流で溶解した時、溶解した厚さは時間に比例する事を利用した装置で、コークール電解液と標準板及び特許エア-攪拌方式により、電解効率が低下せず常に高い精度を保つので、J I S規格判定に使用され、各官庁、工業試験所、研究所、各産業界で定評ある名測定器。多層メッキの測定に最適で、各種金属被膜の他、金メッキを0.006ミクロン迄高感度で測定する機能を備えています。

モデルK-80

膜厚計の総合メーカー販売輸出／英国エルコメーター社総輸入元

電測工業株式会社

ELEC FINE INSTRUMENTS CO., LTD

東京都中野区中央2-47-1 電話(03)365-0861(代表)

テレックス 232-3131

※お問合せは直接当社をお願いします。