アルカリ電解におけるNi-Se, Ni-Te共析カソード電極の特性

小 川 淳*, 森 健 実*

Properties of Ni-Se and Ni-Te Codeposited Cathodes for Alkaline Solution

Atsushi OGAWA* and Takemi MORI*

The properties of codeposited Ni-Se and Ni-Te cathodes were investigated in order to develop cathodes with low hydrogen overvoltage for chlorine electrolytic cells.

The surface morphology, by SEM, EPMA, ESCA, BET, and electrochemical techniques analysis, chemical composition and electrochemical properties of the cathodes were examined. Hydrogen overvoltage decreased with increasing amounts of Se or Te. The over voltage potential of an Ni-Se codeposited electrode (Se 12.8 %) was 200mV lower than that of Ni at a current density of 1 A dm^{-2} in 2.5N NaOH solution at 25°C. These results suggest that the codeposited Se or Te catalyzes the hydrogen evolution electrochemically and reduces the overpotential.

Key Words : Hydrogen Over Voltage, Alkaline, Ni-Se, Ni-Te, Electrode

1. 緒 言

カ性ソーダ製造の隔膜電解法のカソードとして、鉄が古くから使用されていた。しかし、最近イオン交換膜法が実施されるようになり、より耐食の優れた低水素過電圧極の開発が望まれている。このため、各種の合金電極を始め^{1)~3)}、Ni-Sめっき極が開発され、その水素過電圧の理論的な研究もされている^{4)~6)}。本研究は、硫酸と同属でしかも伝導性のあるセレン、テルルをニッケルと共析させた複合電極を作製し、その性能を検討するとともに、その水素発生挙動について検討した。

2. 実験方法

2. 1 試料極

軟鋼板 $30 \times 30 \times 0.2 \text{ mm}$ (電極特性、分析用)鉄線 $\phi 80 \text{ mm}$ (分極測定用)をエメリー800で研磨しバフ研磨後アルカリ脱脂、更にアセトンで洗浄して表1の1浴で1h(厚さ約 $20 \mu\text{m}$)電着し基板とした。このNi基板に表1の2以下の各浴2LでNiを対極とし素焼円筒を隔膜として、カソードロッカーによるかく拌を行いながら、1h電着して(厚さ $20 \mu\text{m}$)試料電極板とした(半波整流の場合は2h電着)。組成分析、ESCA、X線回折のNi基準としては基板用Niを用いた。Se極はNi基板に 2.2 g/cm^2 のSe粉末を置き、 220°C で溶解した後、マイカではさみ 195°C 、 1.5 kg/cm^2 で10min加熱成型し電極とした(図1、(6)参照)。

2. 2 Ni-Se共析電着物の分析

試料 $2 \times 2 \text{ cm}$ より $0.5 \times 0.5 \text{ cm}$ を切り取り4点を選びEPMAによる元素分析の定量を行った(測定前に試料

Table 1 Composition of bath investigated.

bath number	Ni $(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2 \text{ g/L}$	$\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ g/L}$	$\text{K}_2\text{SeO}_3 \text{ g/L}$
1	450	15	0
2	450	15	0.1
3	450	15	0.5
4	450	15	1.0
5	450	15	$\text{Na}_2\text{TeO}_3 \quad 0.5 \text{ g/L}$ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_7 \quad 30 \text{ g/L}$

は1minアルゴンで試料表面のスパッタリングを行った)。さらに、EPMAのマッピングにより、共析元素の分布状態も調べた。

2. 3 表面粗度の測定

Slone社、Taylor社の触針式粗度計を用い試料の3点を測定した(スキャン幅 $1,000 \mu\text{m}$ ・縦軸 $20 \mu\text{m}$)。得られた曲線の長さをグラビメーターで計り、その値を二乗して試料面積とした。面積比は、ニッケル単味浴の電着試料を1として比較表示した。Bet法は、測定前に予め試料を真空中(10^{-6} torr)で 300°C 、3h加熱し吸着水を除去し、 N_2 ガスを用い 25°C で測定した。

2. 4 X線回折・SEM観察

X線回折の条件は、 35 kW 、 $\text{cps } 500$ 、ターゲットCoで測定した。表面観察は、日本光学(株)製JSM-T100を用い 25 kV 、 $\text{WD } 20 \text{ mm}$ で行った。

2. 5 電気化学特性の測定

分極特性: 2.5 N NaOH 溶液、 40°C で測定し、対極Pt、照合電極酸化水銀電極(OH^- 濃度は測定アルカリ濃度と同濃度とした)を使用した。定電位法は電位間隔を 5 mV とし、電位設定1min後の電位を記録した。動電位法は電位移動速度 5 s/V で行った。なお溶液は測定開始前まで N_2 で充分脱酸素を行った。電位の経時変化: 上

* 東京都立大学工学部 (〒158 東京都世田谷区深沢2-1-1)
Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Fukasawa
2-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158)

Fig. 1 SEM photographs of Ni, Se and codeposit samples from, (1) bath Na1 in Table 1, (2) bath Na2 in Table 1, (3) bath Na3 in Table 1, (4) bath Na4 in Table 1, (5) bath Na5 in Table 1, (7) Cross section of bath Na4 in Table 1, (6) Metallic Se.

述と同じ溶液，温度で 1 A/dm^2 定電流で電解し，電位の経時変化を記録計で10日間記録した。

3. 実験結果

3. 1 電析物の表面観察

Ni単味浴からの電着Niは，角ばった波状の結晶であるが（図1，(1)），Seの添加により電着面は果粒状となった（図1，(2)～(4)）。

果粒の径は添加量に比例して大きくなるが（ 0.5 g/L 約 $10 \mu\text{m}$ ， 1 g/L 約 $15 \mu\text{m}$ ），Se添加量 1 g/L 以上，電解電流密度 2 A/dm^2 以上になると電着面は海面状となり，素地との密着も悪く，電極として使用できなかった。矩形半波整流では $0.5 \sim 1 \text{ Hz}$ の間で密着の良い，しかもSe含有量の多い電着を得た。なお，Se添加浴は電解により浴のpHが著しく低下する（亜セレン酸の酸化が起こる）ので，素焼円筒を用いて両極室を分離した。電着層の断面を見ると，初めに素地に小さい径の果粒が生成し，その上に大きい径の果粒が成長することが分かる（図1，(7)）。

表1の4，5の浴で得た試料をカソードとして， 2.5 N NaOH 浴 1 A/dm^2 ， 40°C 10日間電解した後の表面は，図2に見るように，Ni極は亀裂が生ずる。この時の，重量損失の測定結果は，表2に示すように，Ni-Se共析試料は，Seの電着量ともに耐食性が向上した。Se単体は耐食性が悪く，アルカリ浴中で電極としては使用できない。Ni-Te電着浴は Na_2TeO_3 0.8 g/L 以上の添加で沈殿を生ずる。電着面は図1，(5)に見るように電着はやや海面状となり，素地との密着も悪く耐食性もよくない。電解前，後のSeの分布をマッピングで調べた結果を

Fig. 2 SEM photographs of Ni, Ni-Se electrode after electrolysis 10 days.

- (1) Bath Na4 (Ni-Se) in Table 1
(2) Bath Na1 (Ni) in Table 1

Fig. 3 Distribution of Se in Ni-Se codeposit samples observed by EPMA analysis.

- (1) before electrolysis
(2) after electrolysis 10 days

Table 2 Results of weight loss measurement.

bath number (in Table 1)	weight loss (mdd)
1 (Ni)	45.0
2 (Ni-Se)	36.1
4 (Ni-Se)	17.2
4* (Ni-Se)	16.7

* 1 Hz square wave

Table 3 Chemical composition of codeposit samples.

bath number (in Table 1)	1	2	3	4	4*	5
Ni (at%)	100	94.5	92.7	88.6	87.2	94.0
Se (at%)	0	5.5	7.3	11.4	12.8	Te 6.0

* 1 Hz square wave

図3に示す。図よりSeは、均一に分布しており10日間の電解後でもSeの分布状態に大きな変化はなかった。

3.2 電解物の分析及び耐食性

共析試料の分析結果を表3に示す。共析試料のSe電着量は、浴のSe添加量0.5g/Lまでは添加量とともに増加するが、それ以上になると電着量はあまり増加しない。表1の4浴で矩形半波整流を用いた場合、Se 12.8at%の試料を得た。また、この試料の10日間電解後のSe量は22.2at%と僅かに増加した。なお、電着浴のNi塩に、硫酸Ni塩、またはスルファミン酸Ni塩とを使用した場合とでは、Seの電着量はほとんど差がなく、後述の電極特性にも差がなかった。

3.3 X線回折ESCAによる電着物の測定

図4に電解浴のSe添加量を変化させた時のNi-Se共析試料のX線回折の結果を示す。Ni単味浴からの電析物は、明確な220, 111, 200面の結晶ピークを示し、Seの含有量の増加と共に電析物は無定形となる。Ni-Se合金は認められなかった。つぎにNi-12.5%Se試料のESCAの測定結果を図5に示す。Ni単味からの試料は、すべて金属Ni(0価)でNiイオンは認められないが、Ni-Se共析試料、Ni-Te共析試料には Ni^{2+} 、 Ni^{3+} が認められた。なお基準Seに Se^{4+} が認められたのは、粉末からの

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Ni-Se codeposit samples.

- (1) K_2SeO_3 1 g/L (2) K_2SeO_3 0.5 g/L
(3) K_2SeO_3 0.1 g/L (4) K_2SeO_3 0 g/L

成型過程でSeが一部酸化されたためと思われる。共析のSeは大部分金属として存在するが、一部 Se^{4+} が認められた。Seの $3p_{1/2}$ 、 $3p_{3/2}$ のピークがシフトしているので、X線回折では確認できなかったが、Ni-Seの化合物の存在することが考えられる。しかし、負極のSeがないことからSeのイオン結合物質はない。

3.4 電極特性の測定

サイクリックボルタムグラムの測定*1: Ni極, Ni-Se, Ni-Te共析試料極について、2.5M NaOH, 40℃で測定した(図6)。NiとNi-Seとで、分極特性の形状は大差ないが、共析試料はSeの電着量が6at%を越えると急激に水素発生電位が貴に移行し、12.8at%までSe量の増加にしたがって電位が貴となった。またNi-12.8%Se

Fig. 5 ESCA spectra of codeposit samples.

Fig. 6 Cyclic voltammograms of Ni, Ni-Se and Ni-Te electrodes.

*1 Se金属, Ni-Teの動電位法測定は電位の振動が激しく安定した電位が得られなかった。

Fig. 7 Potentiostatic polarization curves of Ni-Se, Ni-Te electrodes.

Table 4 Tafel constant b , i_0 and α transfer coefficient.

bath number (in Table 1)	b	$\log i_0$	α
1 (Ni)	0.0861	-4.2	0.72
2 (Ni-Se)	0.0939	-4.1	0.66
5 (Ni-Te)	0.118	-4.05	0.52
Se (metal)	0.101	-4.01	0.62

試料は、水素発生 の電位がNi極に比べて94mV 貴に移行し、水素吸着のピークがほとんど認められなかった(図6 a)。定電位測定：定電位法による分極特性の結果を図7に、測定値より求めたTafel定数 b および透過係数 α 交換電流密度 i_0 を表4に示す。 b 、 i_0 の値には有意の差は認められないが、 i_0 の値はNi<Se<Ni-Te<Ni-Seの順に大きくなった。

定電流電解：Ni, Ni-Se共析, Ni-Te共析の各極試料を2.5M NaOH, 40°C浴, 1A/dm²で電解したときのカソード電位の経時変化を図8 (A), (B)に示す。電解開始30 minの間に電位は大きく変動し卑に移行するが、2 h以後はほぼ安定した電位となり、Niカソードに比べてSeを12.8%含むカソード極は、約200mV 貴となった。なおNi-Se極はSeの電着量0.6%まではNi極と大差ないが、これ以上の含有量では電位は貴な電位となり(図8 (B)参照), Se極よりも貴な値となる。Se 12.8%の電極はNiカソード極より約200mV 貴な電位を示した(図8 (B))。Ni-Te極は、Ni-Se極のSe量に比べてTe量は少量にもかかわらず、電位が貴となった。

3. 5 試料表面積の測定

試料の表面積の比較を表5に示す。触針式による見かけの表面積は、Ni-Se共析試料は、Se含有量の増加と共に増加し、図8に示した水素過電圧の低下傾向と一致している。しかし、基準Niの触針式粗度計による表面積は、幾何面積の約10倍で表面がかなり粗であり、各試料の間にはあまり大きな差はない。Bet法の測定値(図9)

Fig. 8 Potential-time curves of Ni, Ni-Se, Ni-Te electrodes.

- (A) Ni, Se, Ni-Se and Ni-Te
- (B) Effect of Se content on the potential

Table 5 Comparson of surface area.

bath number (in Table 1)	ratio of area
1 (Ni)	1
2 (Ni-Se)	1.4
3 (Ni-Se)	2.9
4 (Ni-Se)	3.1
4 1 Hz square wave	3.4

Fig. 9 Results of Bet method measurement.

も, Ni 149.25cm²/cm², Ni-Se 191.03cm²/cm²であり試料による差はあまりなかった。

4. 考 察

Ni-S電着極の過電圧低下の理由として, 日根⁴⁾らは, 触媒活性, 表面積の増大を挙げている。山川⁵⁶⁾らは, 電解中に起こるNi-Sの結晶化, そして電解中に亀裂の生ずることが関係していることを示唆している。本実験で得られた共析試料は, Ni-S系電極のS含有量に比べて, Se, Teの含有量は少量であり, しかも電解の初期から過電圧は低く, 10日間の電解では結晶化は起こらなかった。

また, 電解後のSe含有量は増加したが, これはNiが選択的に溶解したことによると考えられる。Se金属はアルカリ中でNiに比べて溶解しやすく, 従ってNi-Se共析試料は, 前述のようにX線回折では同定できなかったが, 比較的耐食性の良い化合物の生成していることが推定される。以上のことからNi-Se共析の過電圧低下の原因は, Se量による分極特性の水素吸着ピークの減少などから, Ni-Seの水素発生過程にたいする電気化学的な触媒作用が主因と思われるが, SeおよびNiの緩慢な溶出により, 新しいNiの活性点の発生, 持続が, 低過電圧を持続させる因子の一つと考えられる。更に吉田らは⁸⁾, Ni酸化物が過電圧低下に寄与することを指摘しているが, 本実験でも共析試料にNi²⁺, Ni³⁺が検出されたことから, 共析によるNi²⁺, Ni³⁺の生成が水素発生反応に関与していることも考えられる。

5. 結 論

カセイソーダ製造の低水素過電圧電極として, Ni-Se, Ni-Teの共析試料を作製し, その電気化学特性を調べた。

1. 従来のNi電着浴に, 亜セレン酸カリウムを添加し

矩形半波整流 (50Hz) の電解でSe含有量12.8at%の共析電着が, また亜テルル酸ナトリウム・クエン酸ナトリウムの添加によってTe 6at%の共析電着が得られた。

2. Ni-Se共析電着の表面は, 果粒状でその径はSeの電着量とともに大きくなる。見かけの表面積は, Ni単味浴からの電着に比べて約3倍となった。

3. Ni, Ni-Se, Ni-Teのサイクリックボルタムグラムの形状には大差はないが, 水素発生電位は, いずれも共析試料はNiに比べ貴となり, 水素の吸着ピークは減少した。

4. 共析試料をカソードとして, 2.5M NaOH, 40°C, 1 A/dm²で10日間電解した結果Ni極に比べて耐食性がよく, 分極電位はNi極に比べて約200mV貴となった。

5. Se, Teの共析試料により, 水素過電圧が低下する因子としては, Ni-Se, Ni-Te極の電気化学的な触媒作用と, Ni-Se, Ni-Teの緩慢な溶解による活性面の持続が考えられる。

本実験を行うにあたり, 電着試料の分析について種々御便宜を頂いた東ソー(株)に深く感謝いたします。

(1989-6-14 受理)

文 献

- 1) J. Gala ; *J. Appl. Electrochem.*, **14**, 221 (1984)
- 2) A. I. Onuchukwu ; *Electrochimica Acta*, **27**, 529 (1982)
- 3) K. Lohrberg and Kohl ; *Electrochimica Acta*, **29**, 1557 (1984)
- 4) F. Hine, M. Yasuda and M. Watanabe ; *DENKI KAGAKU*, **47**, 401 (1979)
- 5) 山川宏二, 椿野晴繁, 秋吉浩一, 井上博之, 吉本勝利 ; 金属表面技術, **38**, 285 (1987)
- 6) 山川宏二, 椿野晴繁, 秋吉浩一, 井上博之, 吉本勝利 ; 金属表面技術, **38**, 325 (1987)
- 7) H. Vandenborre et ; *Electrochimica Acta*, **29**, 297 (1984)
- 8) 吉田光男, 白木弘之, 増田義男, 若松久嗣 ; ソーダと塩素, **38**, 184 (1987)