フェライト電極の現状

大江 一 英*

Ferrite Anode and Its Present Application

Kazuhide OHE*

Key Words : Ferrite, Anode, Electrolysis, Metal Finishing, Water Treatment

粉末冶金法によって製造されるフェライト電極は、バルク型のセラミック電極の一種である。今日、金属表面処理分野を中心に利用されているフェライト電極の特性と特徴とその利用の現状について紹介する。

1. はじめに

フェライト電極は、電子部品の磁性材料として広く用いられているフェライトを電極材料への応用を目的として1973年に開発された。フェライトの利用は図1のように今日では磁性材料のみならず非常に広範囲である。フェライト電極はの中では導電性材料として位置づけられる¹⁾。

最近の電極材料の分類によると、フェライト電極は金属酸化物のうちスピネル酸化物に属す²⁾。今日この酸化

物電極材料は、貴金属酸化物被覆チタン電極（コーティング型電極とも言われている）が主流であり、これに対してフェライト電極は二酸化鉛、マグネタイト電極と同類のバルク型電極と分類することができる。

スピネル酸化物電極材料としては古くからマグネタイト電極が広く利用されてきた。このマグネタイト電極は、溶融・鋳造法によって製造されていたため、組成および密度の不均一性に問題があり、マグネタイト本来の性質を発揮するまでに至っていなかった。他方磁性材料としてのフェライトは、高純度金属酸化物の原料を用い粉末成型・焼結法が製造法として用いられ、またその焼結過程で雰囲気制御が行われている。

そこで鋳造マグネタイトに、このフェライトの製造法を適用したならば、マグネタイト電極の性能が改良できる可能性がある。更には多元系のフェライト組成にすることにより、マグネタイト以上の特性が期待される。こうした背景をもとにフェライト電極は開発・商品化され、

* TDK(株) (〒272 千葉県市川市東大和2-15-7)

TDK Co. (15-7, Higashi-Ohwada 2-chome, Ichikawa-shi, Chiba 272)

図1 フェライトの利用

図2 フェライトの製造工程

今日金属表面処理分野を中心に電極材料として一位置を占めるに至っている。

本解説では今まで報告された文献をもとに、フェライト電極の特性と特徴とその利用の現状について述べる。またフェライト電極の開発途上で行ったいくつかの試みを紹介し、バルク型電極材料の開発の参考の一助としたい。

2. フェライト電極の特徴

2. 1 フェライト電極の製造工程

フェライト電極の製造工程を図2に示す。金属棒の挿入プロセスを除くと他のフェライト材料の製造工程と同様な粉末冶金法（粉末成型—焼結法）と言われているものである。すなわち高純度の酸化鉄と2価の金属酸化物を混合、反応させた後、粉碎して粒子の大きさを整えて成型し本焼成によって焼結させる。

フェライト電極の場合は2価の鉄イオンが電導性に重要な働きをするので、その酸化を防ぐため焼成工程は雰囲気制御が必要である。またケイ素などの不純物は、結晶粒界に高抵抗層を偏析するので、不純物のコントロールも重要である。

成型方法は、現在では押し出し成型とプレス成型（HIPSとかラバープレスも含む）が採用されているが、開発途上では大型形状や複雑な形状に対応するため、鋳込み成型法や鉄基体の直接酸化法や電気泳動法による厚膜化なども試みた。しかしいずれも密度および組成の不均一化の問題が解決できず実用化には至らなかった。

2. 2 フェライト電極の特性

粉末冶金法による製造法を用いれば、種々の系のフェライトと種々の組成のフェライトが製造できる利点がある。多くの系と組成について検討した結果の代表的例を表1に示す³⁾。表1は10モルパーセントの2価金属酸化物を含むフェライトの電気抵抗率と電解消耗速度と抗折強度を示すが、いずれのフェライトも溶融マグネタイトより優れた特性を持つことがわかる。このうちニッケルフェライトがもっとも優れた特性を示したので、組成に

表1 フェライト電極材料の代表特性

材料名**	電気抵抗率 (Ω-cm)	電解消耗速度* (mg/A・day)	抗折強度 (kg/mm ²)
Mg-フェライト	0.3	9.5	410
Zn-フェライト	0.02	9.0	320
Mn-フェライト	0.02	7.3	350
Co-フェライト	0.015	6.0	380
Ni-フェライト	0.02	4.3	470
溶融マグネタイト	0.11	137.0	125

* 3% NaCl ; i= 5 A/dm²
** 10-MeO/90-Fe₂O₃ モル%

よる影響についてさらに調べた。
図3にニッケルフェライトの組成とセラミック特性の空孔率と抗折強度の関係を示す。図4はニッケルフェライトの組成と抵抗率と電解消耗速度との関係を示す。図3より、ニッケルリッチな組成になるにつれて空孔率は小さくなり、その結果、抗折強度も大きくなり、いわゆるセラミック特性は向上することがわかる。他方、図4より酸化ニッケルが増えるにつれて電解消耗速度は小さくなるが、抵抗率は逆に大きくなる。図3、4は一定の焼成条件下での実験結果であり、組成以外に粒径の大きさや密度や微量に存在するヘマタイト相の影響も加算されている。

これらの結果より、ニッケルフェライトが諸特性と製造の容易さから選定され、現在ではフェライト電極の代表組成としてNiO 40モルパーセントのものが主として量産されている。表2にニッケルフェライト電極の代表的特性を示す。

ニッケルフェライトの電気化学特性については、岸らの研究⁴⁾があり、この特性は鉄の2価イオンが支配的因子であり、ニッケルフェライトのアノード溶解機構を提示している。

フェライト電極は均質かつ高密度な焼結体であるので、バルク型電極の中では優れた耐久性をもつ。また、鉛系電極に比べると軽量で、鉛スラッジのような二次公害の

図3 ニッケルフェライトの組成と空孔率と抗折強度との関係

図4 ニッケルフェライトの組成と電解消耗速度と抵抗率との関係
(3% NaCl, $i = 5 \text{ A/dm}^2$)

発生がない。他方、コーティング型金属電極に比べて、リップルの多い電源や極性反転運転や高電圧電解にも強く、また有機物や生物有機物やそれらのスラッジを含んだ電解液での電解にも実用可能である。このようにフェライト電極は、従来の溶融マグネタイトの耐久性と機械的強度を大きく改良したのみならず、他の電極にない特徴がある。

しかしフェライト電極にもいくつかの問題点がある。その第一は、抵抗率が比較的大きいことである。これはフェライトの電導機構が鉄の2価～3価の電子のホッピング伝導によるため、金属なみの低い抵抗率は得られない。見かけの抵抗率を下げるために、中空のフェライトの中に金属の導電棒を挿入した形状にするなどの工夫がされているが、 10 A/dm^2 以上の大きな電流密度では電極内部でのオーム損による発熱が生じる。

第二には、フェライトがセラミックであるため脆性で衝撃に弱いことである。このため電極の取り扱いに注意が必要であり、欠点となっている。

第三には、表2から明らかなように酸素過電圧および

表2 ニッケルフェライト電極の代表特性

抵抗率	$\Omega\text{-cm}$	0.5
比重	g/cm^3	4.9
気孔率	%	0.5
通気性		なし(空気圧)
抗折強度	kg/cm^2	600程度
ビッカース硬度	kg/mm^2	700程度
熱膨張率		90×10^{-7} (常温～400℃)
酸素過電圧	V	0.66 (at 10 A/dm^2)
塩素過電圧	V	0.30 (at 10 A/dm^2)

図5 フェライトアノードの断面

塩素過電圧が比較的大きいことである。このためガス発生反応を目的とする電解工業には、適さない。この触媒能を向上させるためには、白金族金属またはその酸化物をコーティングする試みをいくつか行なった。しかしこの場合フェライトは電極基体として働くことになり、フェライトの基体としての耐食性はチタンなどのパルプメタルに比べると大きく劣るため、白金族金属被覆型チタン電極に比べると特徴がない。この電解工業の分野では、大型形状の金属電極が主流となっており、コーティング材料の選択により選択的触媒能を付与させることが容易にでき、また大型形状の製造も可能なため、今日では弊社でも多くの種類の白金族金属酸化物被覆型チタン電極を商品化してこれらの要求に対応している。

2.3 フェライト電極の形状

ニッケルフェライトの電導性はホッピング伝導によるため、マグネタイトに酸化ニッケルを加えたニッケルフェライトでは2価の鉄イオンの量が少なくなり、マグネタイト以上の電導性は期待できない。このため大きな電流を供給する場合、中空状のフェライト電極の中に金属棒を挿入し、図5に示すように見かけの抵抗を小さくする工夫を要す。この時の金属棒は用途に合わせて、銅、アルミニウム、ステンレス、チタンより選定して用いる。

今日製造されているフェライト電極の形状は、用途に応じて各種形状があるが、主として丸棒タイプ(RH形、IR形、RS形、R形と表示)と円板タイプ(D形)と角板タイプ(SP形)の6種類が規格品である⁵⁾。一般的に比較的大きな電流を通じる表面処理用途には丸棒タイプ(金属導電棒挿入タイプ)が、他方、微少電流しか通じない水処理およびセンサーの用途には角板または円板状のものが用いられている。

図6 フェライトアノードの接続方式

丸棒タイプは押し出し成形法によって製造されているが、1 m以上の長尺物を製造することは寸法精度から困難である。しかし用途によっては長尺物を要求されることがあり、これに答えるため図6のような接続方式を採用して最長3 mの長尺物や同様な工夫によってL型投込ヒーター型や浸せきスノコ型の形状のものも製造し、市場に供給している。これらは自動車などの大型形状物の電気泳動電着用陽極や特殊な写真孔版処理用陽極や電解浮上用陽極として用いられている。

3. フェライト電極の利用

今まで述べたようにセラミック電極であるがゆえの利点と欠点を有しているフェライト電極の用途の今日の代表例を表3に示す。

フェライト電極はバルク型電極であること、また白金族金属のように電極触媒活性でないことが特長となる有機物や有機物含有スラッジを含む電解液の電解での利用が最近は多くなっている。特に自動車用電着塗装用陽極やアルミ孔版の特殊な処理用陽極としては、フェライト電極は高寿命陽極として高い評価を得ている。これらの用途は、規格品形状でないことが多く、フェライト電極の後加工によって製作するため加工技術が重要である。

表面処理分野におけるクロムめっき用としてフェライ

ト電極を用いる場合、フェライト電極は高い耐久性をもつが、クロムの3価イオンを6価にする電解酸化力が小さいので特に注意が必要である。クロムめっきの品質に3価クロムイオン量が重要な影響を与えるからである。このために浴管理を厳密に行い、空電解や槽外電解や鉛電極との併用などの工夫と電解条件の最適化が必要である⁶⁾。これらの条件が満たされた時、フェライト電極は有害な鉛スラッジを発生しない高耐久性陽極として有用となる。

電気防食用としては、フェライト電極は海中構造物や温水器などの小型機器の電気防食用電極として利用されている⁷⁾。海洋構造物や海中構造物の電気防食は、ウォーターフロント計画の注目とともにますます重要になるものと思われる。温水器用防食電極の場合、熱湯中に冷水が注入されるため特に熱衝撃に強いことが要求される。しかしセラミックは一般的に熱衝撃に弱く、フェライトもその例外でない。そこでこの用途には熱衝撃に強いフェライト電極の開発が新たに要求される。耐熱衝撃性の点から、フェライト材料と製造法と電極構造を見直し最適化することによって、耐熱衝撃性フェライト電極は現在では多くの温水器の中で稼働している。土中電気防食用電極としては、土中環境の複雑性や評価に長期間を要することから、まだ実用化までに至っていない。

水処理の分野は非常に広範囲であるが、一般的に有機物や有機スラッジを含む電解処理が多い。フェライト電極はその特徴から見て、この分野で有用な電極と考えられる。現在ではフェライト電極は、電解浮上装置や電気透析装置などで利用されているが、装置に組み込まれているのでその詳細は不明である。この水処理では、被処理水と電極との接触・反応面積を大きくすることが効率的であり、流動床電解槽や複極式固定床電解槽による電解方法が注目されている⁸⁾。この複極式固定床電解槽の

表3 代表的応用例

用途分野	使用例	電極形状	効果	備考
表面処理	クロムめっき用 (補助電極含む)	RH形+ RS形+	耐食性 無公害 作業性	* アノードとしての適正条件 * Cr ³⁺ をコントロールするための適正条件 * 鉛—スズ合金アノードとの併用条件
	各種金属電解 回収用	RH形+	耐久性	貴金属、銅、ニッケル等の回収
	アルカリ電解洗浄	RH形+	耐久性	
水処理	電解浮上	RH形+	耐久性	スラッジの解消
電着塗装	カチオン方式用	RH形+	耐久性	メンテナンス費用の軽減
電気防食 (外電源)	温水器防食用	R形+	耐久性	水の汚染防止(犠牲電極は汚染する場合あり)
	海中施設防食用	RH形+	耐久性	初期工事費の軽減
医療	イオン水整水器	RH. SP. IR	耐久性	水質の向上
	加湿器用	RH. SP. IR	耐久性	電解発熱のスチーム利用
	心電図計用	D形	操作性	端子交換にマグネットチャック利用

充てん粒子にフェライト電極を用いた研究が報告されている⁹⁾。それによると、銅回収やシアン排水の処理などで従来の二次元的な電解方法より効率的な電解が可能である。環境問題における電気化学の果たす役割は大きく、この分野における研究開発がより一層期待される。

溶融炭酸塩型燃料電池は、第二世代の燃料電池として注目され活発な研究が行われている。このカソード材料としてフェライト電極材料を検討した研究がある¹⁰⁾。ニッケルフェライトは酸化ニッケルより安定なカソード材料として注目されている。このことから、さらなるセラミック電極材料の研究が喚起されることが期待される。

最後に、表3において医療用分野の中の心電図計用電極としてのフェライト電極の利用は、特殊な例であるがフェライト電極の電導性と磁性を同時に利用する応用例として紹介する。その構造は図7のようであり、この心電図計用電極と、リード線付きの強力な磁性を持つ希土類磁石を利用したいわゆるマグネットチャック方式により接続するユニークな構造である。

4. おわりに

フェライト電極の特性と特徴とその利用の現状について概説した。最近の電解用電極材料の研究開発は、金属電極のコーティング材料である白金族金属酸化物と卑金属酸化物の固溶体や混合物のコーティングが注目されているが、これらも広い意味でセラミックコーティングであり、この分野での研究開発とバルク型セラミック電極材料のそれとは共通するものがある。バルク型セラミック電極材料はコーティング型電極材料にない特徴もある。この両者の研究開発の結果が協同して新しい電極材料の開発を推進・発展することを期待する。

(1991-5-8 受理)

図7 フェライト電極の心電図計電極への応用

文 献

- 1) 電子材料工業会；フェライトのはなし (1986)
- 2) 電気化学協会；電気化学便覧 第4版 (丸善, 1985)
- 3) S. Wakabayashi and T. Aoki ; *J. Phys.*, 38C, 241 (1977)
- 4) T. Kishi and T. Nagai ; *Surface Tech.*, 15, 199 (1982)
岸 富也；電気化学セミナー「最近の電極材料」(電気化学協会, 1978)
- 5) 渡辺邦男, 川嶋幸雄, 大江一英；第13回工業用電極材料研究会要旨集 (電気化学協会, 1990)
- 6) 横山効生, 金子保秀；実務表面技術, 29, 255 (1981)
- 7) 福谷英二；防食技術, 27, 583 (1978)
- 8) 本沢三郎；第7回電解工学研究懇談会講演要旨集 (電気化学協会関西支部, 1980)
- 9) 吉沢四郎；電気化学, p.243 (共立出版, 1979)
- 10) 太田健一郎, 光島重徳, 神谷伸行；電気化学, 56, 435 (1988)