チタン基体 $\text{SiO}_2\text{-IrO}_2$ 系酸素発生電極の寿命評価

山下智司*, 小川功史**, 虫明克彦***, 増子 昇*

Life Tests for Oxygen-Evolving Anode of $\text{SiO}_2\text{-IrO}_2$ Catalyst on Titanium Substrate

Satoshi YAMASHITA*, Atsushi OGAWA**,
Katsuhiko MUSHIAKE*** and Noboru MASUKO*

Several life tests were conducted for a newly developed oxygen-evolving anode of a thermally decomposed $\text{SiO}_2\text{-IrO}_2$ catalyst layer on a titanium substrate. The lifetime of a 20-overlap coated anode was 6 times longer than that of a 10-overlap coated anode. Over etching of the substrate was effective in surface conditioning. The effects of 11 organic additive agents on anode lifetime were studied separately compared to ethylene chlorohydrin, which was reported in detail elsewhere⁷⁾. No additives, including acetonitrile, butynediol, thiourea and phenolsulfonic acid shortened the lifetime beyond the durable limit for practical use.

Key Words : IrO_2/Ti Electrode, Lifetime, Organic Additives, Silica Sol, Accelerated test

1. 緒 言

Dr. H. B. Beer の発明 (1965 年) になる DSE は DeNora 社の手を経てわが国に紹介され, 当時のソーダ電解技術者の努力によって世界に先駆けて実用化 (1970 年) された歴史をもっている^{1), 2)}. この新しい電極は Ti を基体として熱分解法によって貴金属触媒を被覆するいわゆる「Beer 65 特許」³⁾ と卑な金属の酸化物との複合酸化物の形成によって触媒の寿命を格段に延長させるいわゆる「Beer 67 特許」⁴⁾ の 2 つの基本プロセスで作られていることを特長としている。

高温濃厚食塩水溶液からの塩素発生用としては $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ 系, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 系が成功を収めている。硫酸溶液からの酸素発生を目的とする場合には, 触媒として IrO_2 が最適であることが明らかにされ⁵⁾, $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系の電極が実用化されてきた⁶⁾。近年われわれは全く新しい試みとして IrO_2 触媒の塗布液にシリカゾルを混合する方法で, 実用上長寿命の特徴をもつ $\text{IrO}_2\text{-SiO}_2$ 系被覆を発表した⁷⁾。この電極は焼成の繰り返しによって SiO_2 が Ti 電極との界面に濃化し, 触媒が表面に濃化する傾斜機能型の構成を持っている^{8), 9)}。

この電極が実用されるめっき, 電解製箔, 電解採取などの工業電解浴では, 電析する金属に平滑性や光沢を付与するために各種の有機添加剤が加えられているが, それらの中には被覆された触媒の消耗を速める作用をするものがあり, 電極寿命が予定より短くなる場合があることが知られている。著者らの発表した新しい電極は, 有機添加剤エチレンクロロヒドリンを溶存する硫酸浴において, 寿命が触媒塗布回数の 2.0~2.3 乗に従い増大する特性をもっている⁷⁾。本研究では, このシリカ粒子系電極における寿命特性について, 塗布液に用いる分散媒の種類, エッチングによるチタン基体の表面粗さなどの作製条件との関係を調べた。さらに浴に加える有機添加剤の種類を変えて, それらが寿命に及ぼす影響を比較・検討した。

2. 実 験

シリカゾルを含む触媒塗布液から通常の熱分解法に従って試験電極を作製し, 有機添加剤を加えた硫酸浴におけるアノードとして定電流条件で酸素発生電解を行い, 電極電位または槽電圧を記録し, 電極の耐久性を評価した。

2.1 電極基体

工業用純チタン (99.6mass%) 丸棒 (直径 2 mm および 5 mm, 長さ約 12 cm) を準備し, 半球状に研磨した一端から約 6 cm までの部分をエッチングにより表面の粗化を行った。エッチング液には, 沸騰シュウ酸溶液 (10mass%) を用い, 所定時間 (2~480 min) 浸漬してエッチングを行った。エッチング中, 時間経過に伴い蒸発する水分は, 溶液の液面高さを一定に保持するようにイオン交換水を定期的に補充した。エッチング後の電極は超音波洗浄器を用いて数回の水洗浄を行った後, エタノール溶液で付着水分を除去し, デシケーター内で乾

* 千葉工業大学 金属工学科 (〒275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)

Dept. of Metallurgical Eng., Chiba Inst. of Technology (2-17-1, Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275-0016)

** 千葉工業大学 大学院生 [現: 日本電気情報システム (株) (〒108-0073 東京都港区三田 1-4-28)]

Former Graduate Student of Chiba Inst. of Technology [Present at NEC Communication Systems, Ltd. (1-4-28, Mita, Minato-ku, Tokyo 108-0073)]

*** 東京大学 生産技術研究所 (〒106-8558 東京都港区六本木 7-22-1)

Inst. of Industrial Science Univ. of Tokyo (7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106-8558)

Fig. 1 Transmission electron microscopic image of silica sol of chain like.
(the trade name, snow-tex ST-UP, from Nissan Chemical Industry Co., Ltd.)

乾燥保管した。

2. 2 触媒塗布液

シリカゾル原液は日産化学工業(株)製スノーテックスで平均粒度15nmの鎖状シリカを使用した。この試料のコロイド形態を図1に示した。シリカコロイドを超音波分散処理をし、シートメッシュに載せた後TEMにより観察した。触媒塗布液はシリカゾル含有のもの(a)と、比較として通常のタンタル系のもの(b)の2種類を使用した。

(a) シリカゾル含有の塗布液：シリカゾル原液を所定のゾル濃度(1.0~2.0mass%)まで希釈溶液で希釈し、ゾル母液とする。次に、所定量の六塩化イリジウム酸結晶をゾル母液に溶解させ、これをシリカ微粒子分散の触媒塗布液とした。このとき、イリジウム濃度は金属換算で $50\text{mg}/\text{cm}^3$ である。

希釈溶液もA、B2種類を使用した。希釈用溶液Aはエチレングリコールモノエチルエーテル2容、iso-ブピルアルコール2容、35mass%塩酸1容の混合液である。また希釈用溶液Bはジエチレングリコールジメチルエーテル8容、プロピレングリコール1容、35mass%塩酸1容の混合溶液である。以降、特に断らない限り希釈用溶液には溶液Aのみを使用した。

(b) タンタル-n-ブトキシド含有の塗布液¹⁰⁾：六塩化イリジウム酸のn-ブチルアルコール溶液にタンタル-n-ブトキシドを加えて調製した。このとき、金属換算でイリジウムおよびタンタルの合計濃度が $50\text{mg}/\text{cm}^3$ 、その比を7:3とした。

2. 3 被覆触媒層の形成

ディップコート法でチタン基体上に触媒塗布液を塗布した。まず触媒塗布液に20~30mmの深さまでチタン基体を浸漬し、速度約2mm/sの一定速度で引き上げ

る。次に、10分間の自然乾燥を経て、220℃の炉中で3分間熱乾燥、続いて500℃の炉中で10分間保持して熱分解を行い、その後空气中で放冷した。この一連の工程を終了して塗布回数1回とし、塗布回数が数回~数10回になるまでこの操作を反復した。ただし、最終工程における熱分解時間は30分間とした。

触媒塗布液中の各成分は、熱処理により IrO_2 、 SiO_2 、 Ta_2O_5 が基体上に焼成されるものとして、それぞれの生成重量割合(mass%)を塗布液中の含有量から求め、本報告では $\text{IrO}_2(86)\text{-SiO}_2(14)/\text{Ti}$ のように表示した。以降シリカゾルを含む塗布液より作製した電極をシリカ粒子系電極、タンタル酸化物を含む従来からの電極を従来型電極と表記する。

2. 4 電極の耐久性

試験電極をアノードとして定電流条件($15\text{kA}/\text{m}^2$ または $10\text{kA}/\text{m}^2$)で酸素発生電解を行い、電極電位または槽電圧の上昇幅が所定の値(電極電位4.0V(vs. Ag/AgCl)または槽電圧が5.5V)に達するまでの時間を測定し、試験電極の耐久時間とした。使用した装置は前報⁷⁾と全く同じである。ガラス製電解槽に試験電極(面積 0.5cm^2)とカソード(白金線または白金板)を取り付け 500cm^3 の電解液を入れて浴温40℃で通電し、電解が約72hを経過すると新しい液と交換した。電解液は、硫酸と硫酸ナトリウムがそれぞれ $1.0\text{kmol}/\text{m}^3$ を含む基本液に、これにエチレンクロロヒドリン(以降ECHと表記する)その他の有機物を添加した溶液である。ECHは被覆触媒に対し大きい侵食作用を示す。ここでは早急に耐久性を評価するために加速試験法を用いた。すなわち有機添加剤濃度は、表面処理用電解液で用いられる通常濃度の数百倍とした。このため、寿命に至った段階での電位の上昇は、主に損耗により電極面で触媒層が偏在することになり、電流分布の一様性が保たれなくなることに基づく。

3. 結果および考察

3. 1 耐久性に及ばず塗布液の溶媒の影響

希釈用溶液AとBを用いて鎖状シリカゾルを含む塗布液から電極を作製し、塗布液の溶媒の耐久性に及ぼす影響を調べた。その結果を図2に示す。グラフはいずれも直線を示し勾配2.0は変わらないが、希釈用溶液Bから作製した電極では、Aに比べて耐久時間の絶対値が小さくなることがわかった。

3. 2 耐久時間に及ばず基体の表面粗さの影響

基体のエッチングは、塗布液に対する基体の濡れを改善するとともに、表面積を増大させるなどの目的で行われる。まず、エッチング液による浸漬時間を変えて粗さを変化させた。表面粗さは株式会社研究の触針式の表面粗さ計(SE-3F)で測定し、測定される最大高さ $R_y(\mu\text{m})$

により表示した。この表面粗さ R_y とシリカ含有電極の耐久性の関係を調べた。

3. 2. 1 表面粗さの測定

まず、エッチング時間が表面粗さおよびチタン基体(直径 5 mm, 長さ 5 cm)の重量減少に及ぼす影響を調

Fig. 2 Relationship between number of coatings, n and lifetime of electrodes, T_{life} at the dilute solution A and B. Electrolysis was conducted in mixt solutions of $1\text{kmol/m}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ and $1\text{kmol/m}^3 \text{Na}_2\text{SO}_4$ containing of $0.1\text{kmol/m}^3 \text{ECH}$ at 40°C . Applied current density is 15kA/m^2 .

Fig. 4 SEM photographic images of titanium substrates after etching in a boiled oxalic acid solution of 10mass%. Etching time (T_{etch}); (a) 10min, (b) 240min, (c) 360min, (d) 480min.

べた。その結果を図3に示す。

基体重量はエッチング時間とともに直線的に減少する。一方、 R_y は $T_{etch}=240\text{min}$ まではほぼ直線的に増加するが、 240min を超えると飽和の傾向を示し、 400min でその飽和値 $R_y=27\mu\text{m}$ をとる。図4に $T_{etch}=10, 240, 360, 480\text{min}$ における基体表面のSEM像を示す。これらの写真から $T_{etch}=240\text{min}$ を超えると、エッチング時間を変えても表面のパターンが変わらず、図3において R_y が飽和する様子を確認することができる。

3. 2. 2 表面粗さと耐久時間の関係

図5は電極の耐久時間と基体チタンの表面粗さの関係

Fig. 3 Effect of etching time on the surface roughness of titanium substrates, R_y and on fraction of weight change, W_t/W_o .

Fig. 5 Relationship between the surface roughness of titanium substrates and lifetime of electrodes.
Applied current density is 10 kA/m^2 .
Other conditions are as in Fig. 2.

を示す。塗布回数は $n = 10$ または 20 である。 $n = 10$ の電極では、耐久時間は R_y に依存せずほぼ一定の値 20 h を保つ。これに対して $n = 20$ の電極では、耐久時間は $R_y = 20\text{ }\mu\text{m}$ までは 150 h を保ち、 R_y が $22\text{ }\mu\text{m}$ を超えると耐久時間は急激に増大し、 $R_y = 28\text{ }\mu\text{m}$ では 250 h にも達する。塗布回数が $n = 10$ の場合、エッチングにより R_y を大きくしても、耐久時間が急増する現象は観測されないことがわかった。

3.3 チオ尿素など有機添加剤の溶存と耐久性の関係

金属の電析作業では、析出する金属に平滑性や光沢性を与えるために各種有機添加剤が浴に加えられる。例えば、チオ尿素は著しい平滑作用を示すので銅の電解採取において平滑剤として使用される。このチオ尿素は塗布触媒に対し侵食作用をもつことも考えられるので、電極の耐久時間に与える影響を濃度および塗布回数との関係で調べた。図6はチオ尿素の濃度とシリカ粒子系電極または従来型電極の耐久時間の関係を両対数座標上に示したものである。塗布回数は $n = 10$ または 15 、電流密度は $i = 10\text{ kA/m}^2$ である。耐久性はチオ尿素濃度の増加に伴って直線的に減少し、その勾配はシリカ粒子系電極で -0.7 、従来型電極で -0.4 となる。本実験条件の範囲内において、耐久性はシリカ粒子系電極が従来型電極に優る。チオ尿素が実用に供される濃度は図中2本の2点鎖線で示すように $5.2 \times 10^{-4}\text{ kmol/m}^3$ 以下である。最大実用濃度において、耐久時間 $4,380\text{ h}$ (半年, 点Q) ~ $8,760\text{ h}$ (1年, 点P) をとるシリカ粒子系電極は、チオ尿素の濃度の増加に対して、耐久時間が図中に示した勾配 -0.7 の破線に沿って変化するものとして考えると、試験濃度 $5.0 \times 10^{-3}\text{ kmol/m}^3$ では点Q'と点P'で表わされる値 $200 \sim 345\text{ h}$ をもつことが予測される。図7は、

Fig. 6 Relation between logarithm of concentration of thiourea and that of lifetime of electrodes.
Other conditions are as in Fig. 5.

Fig. 7 Relationship between number of coatings and life time of electrodes.
Concentration of thiourea is $5.0 \times 10^{-3}\text{ kmol/m}^3$.
Other conditions are as in Fig. 5.

シリカ粒子系電極と従来型電極を用いてチオ尿素の濃度を $5.0 \times 10^{-2}\text{ kmol/m}^3$ に固定し、電流密度 10 kA/m^2 で電解した場合の耐久時間と塗布回数の関係を両対数座標上に描いたものである。グラフは直線となり、勾配はシリカ粒子系電極で 2.0 、従来型電極で 1.6 となった。これらの値はECHを用いた場合のそれぞれの値 2.3 、 1.0 とはや異なる。この濃度において耐久時間 $200 \sim 600\text{ h}$ を与える塗布回数を考えると、○印のシリカ粒子系電極ではこの勾配のままグラフの実線を外挿すると 323 h は $n = 20$ で、 530 h は $n = 30$ で達成される。一方、▲印の従来型電極では実線を外挿して $n = 40 \sim 55$ で

Table 1 Effect of each organic additives on lifetime of electrodes.

(T_{etch} : 10min, number of coatings : 5, bath temperature : 40°C, and other conditions are as in Fig. 5.).

Agent	Molality mol/dm ³	Lifetime h	Tlife
			Tlife(ECH)
Ethylen chlorohydrin	1.0	1.7	1.0
Thiourea		5.3	3.1
Dimethyl sulfoxide		51.1	29.7
1,4-Dioxane		30.6	17.8
Tetrahydrofurn		10.9	6.3
Acetonitrile		1.4	0.8
Formaldehyde	2.0	35.9	20.9
p-Phenolsulfonic acid*		9.1	5.4
Methanol		15.5	9.1
N,N-Dimethylformamide		22.5	13.2
Butyenediol		1.6	0.9

(* bath temperature : 65 °C)

$T_{\text{life}} = 200 \sim 345$ h に達すると考えられる。塗布回数 $n = 20$ および 30 のシリカ粒子系電極は、実用濃度 $5.2 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ の浴では、図 6 において試験濃度 $5.0 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ である 1 点鎖線上の 323h および 530h の点から勾配 -0.7 の直線を外挿することで 7,000h (291 日), 12,000h (500 日) の耐久時間をもつと予測される。一方, $n = 55$ の従来型電極は, 345h の点から同様に勾配 -0.4 の直線で外挿を行うと, 実用濃度において耐久時間 2,200h (91 日) を与える。以上より, シリカ粒子系電極はチオ尿素を添加剤とする浴において高い耐久性をもつと考えることができる。

シリカ粒子系電極はチオ尿素あるいは ECH に対して上記のような特性を示すことから, 他の有機添加剤を含む電解浴においても高い耐久性をもつことが予想される。そこで, 耐久性を短期に評価するためにエッチング時間が $T_{\text{etch}} = 10 \text{ min}$, 塗布回数 $n = 5$ の条件で作製した電極について, 11 種類の添加剤に対する耐久性を調べた。得られた結果を表 1 に示す。電解液は 1.0 kmol/m^3 硫酸と 1.0 kmol/m^3 硫酸ナトリウムを基本浴として所定量の各添加剤を加えたものである。表 1 の右側の欄で示される, ECH の場合に対する耐久時間の比率の結果から, シリカ粒子系電極は概ねこれらの添加剤に対して高い耐久性をもつが, アセトニトリル溶液中では ECH の場合より小さく, 2-ブチンジオール溶液中では ECH の場合と同程度である, と考えることができる。したがって, 本シリカ粒子系電極はここで用いた有機添加剤の添加において, 実用可能な限度を超えて寿命を短くするようなことはないといえる。

4. 結 言

工業電極としての長期耐久性を備えた酸化イリジウム電極の開発を目指す中で, 著者らは触媒中にコロイドサ

イズのシリカを導入することにより, 電極の耐久時間が触媒塗布回数の 2.0~2.3 乗 (累乗) に従って増大することを見いだした。シリカがもつこのような働きを明らかにするため, 本研究では分散媒, チタン基体の表面粗さ, 触媒の塗布回数など電極の作製条件と, 浴に溶存する触媒侵食性のある有機添加剤の種類と濃度など電極の使用条件の二つが, 電極の耐久時間に与える影響を調べた。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 浴にエチレンクロロヒドリンが溶存する場合, 分散媒の種類を変えると耐久時間は絶対値が変わるが, 電極の耐久時間と触媒塗布回数の間で見いだされた前報⁷⁾の累乗関係は保たれた。
- (2) 塗布回数を 10 回に固定した場合, 耐久時間は, 基体の表面粗さの変化 (範囲: $0 \sim 30 \mu\text{m}$) に関係なくほぼ一定であった。塗布回数が 20 回の場合, 表面粗さが $22 \mu\text{m}$ を超えると耐久時間が急激に増大した。
- (3) 浴にチオ尿素が溶存する場合, チオ尿素の濃度が増加すると電極の耐久時間は両対数グラフ上で直線的に減少し, その勾配はシリカ粒子系電極では -0.7 , タンタル酸化物を含む従来型電極では -0.4 であった。
- (4) 耐久時間と塗布回数の間には累乗関係が成立した。耐久時間はシリカ粒子系電極では塗布回数の 2.0 乗に, タンタル酸化物を含む従来型電極では 1.6 乗に従い変化した。
- (5) シリカ粒子系電極は, チオ尿素など浴に溶存する 11 種類の有機物に対し, アセトニトリルを除き高い耐久性を示した。

謝 辞

本研究を行うに当たり, 卒業研究として一部の実験を担当された星 大輔氏に, また, シリカゾルの TEM 観察に際しては住友金属鉱山㈱中央研究所分析・物性グループに多大なご協力をいただいた。記して感謝の意を表する。

(Received May 8, 1998 ; Accepted July 30, 1998)

文 献

- 1) 中川誠二; ソーダと塩素, **46**, 223 (1995)
- 2) O. DeNora; *Chemie Ing. Techn.*, **42**, 222 (1970)
- 3) H. B. Beer; U. K. Pat. 1147442 (1969)
- 4) H. B. Beer; U. K. Pat. 1195871 (1968)
- 5) 高橋正雄; ソーダと塩素, **39**, 261 (1988)
- 6) 増子 昇; 鉄と鋼, **77**, 871 (1991)
- 7) 虫明彦, 松坂菊生, 増子 昇; 表面技術, **46**, 70 (1995)
- 8) K. Mushiaki, Y. Mitsuda, A. Shida, M. Moriguchi, S. Yamashita, K. Matsusaka; 電気化学および工業物理化学, **65**, 1107 (1997)
- 9) 虫明彦, 松坂菊生; 表面技術, **49**, 302 (1998)
- 10) 高橋正雄; ソーダと塩素, **39**, 395 (1988)