周期的逆電解による 酸化イリジウム系アノードの異常劣化

孟 惠民*, 盛満 正嗣*, 松永 守央*

Anomalous Deterioration of IrO₂-based Anodes by Periodically Reversed Electrolysis

Huimin MENG*, Masatsugu MORIMITSU* and Morio MATSUNAGA*

The effects of periodically reversed electrolysis on the lifetime of IrO₂-based anodes were studied. Periodic current reversal tended to shorten lifetimes. Increasing the cathodic period and cathodic current density of PR electrolysis decreased significantly lifetimes. The deterioration mechanism of the anode during PR electrolysis differed from that during continuous anodic electrolysis.

Key Words: IrO₂-based Anodes, Periodically Reversed Electrolysis, Anomalous Deterioration, Cathodizing of Anode

1. 緒 言

近年、電気亜鉛めっきラインにおける酸素発生用不溶性アノードとして、チタン基板上に酸化イリジウムを主成分とする触媒層を形成した酸化イリジウム系電極が用いられている^{1), 2)}。酸化イリジウム系不溶性アノードは、高電流密度電解への対応が可能であるとともに、様々な改良により従来使用されてきた鉛合金系アノードに匹敵する寿命を有するものが開発されつつある^{3), 4)}。

しかし、実際に亜鉛めっきラインでこのアノードを使用すると、鋼板の板幅から外れた位置にあるアノードの触媒層が、他に比べて著しく消耗する場合がある。著者らは、このようなアノードの異常な劣化が、古くから知られているアノードの陰極化による影響ではないかと考え、電流分布の理論解析により、鋼板の板幅から外れた部分のアノードで陰極化が起こる可能性があることを既に報告した⁵⁾。また、Martelli らも陰極化によって触媒層のクラック内部に亜鉛などの金属が析出し、これがアノード電解時に溶解する現象が繰り返されることによって、機械的に触媒層がはく離する可能性を示唆している⁶⁾。したがって、硫酸のみの電解浴では陰極化による影響はないとも報告している。しかしながら、彼らはめっきラインを休止した際に起こるアノードの陰極化を予測しており、アノード電解時における部分的なアノードの陰極化や、周期的な陰極化の影響については検討されていない。そこで本研究では、酸化イリジウム系不溶性アノードの異常な劣化に対する陰極化の影響を明らかにするため、特に周期的な陰極化がアノードの寿命に及ぼす

影響を検討した。

2. 実験方法

実験に用いた電極は熱分解法により作製した。すなわち、塩化イリジウム酸と五塩化タンタルを溶解した塗布液を調製し、これをチタン板上に塗布してから焼成する工程を繰り返して、酸化イリジウムと酸化タンタルからなる触媒層を形成した。なお、チタン板の前処理、塗布液の調製方法、焼成条件は既報⁷⁾と同じであり、チタン板上に形成した触媒層の量は約20g $\cdot$ m⁻²であった。

上記により作製した電極をフッ素樹脂製のテープでシールして、電極面積を1×1cm²に規制したものをPR電解試験に用いた。対極には白金板を、電解液には硫酸でpHを1.2に調整した0.704mol $\cdot$ dm⁻³のNa₂SO₄溶液を使用した。電解試験は、アノード電流密度(i_a)を1A $\cdot$ cm⁻²、アノード印加時間(t_a)を60sで一定とし、カソード電流密度(i_c)とカソード印加時間(t_c)を変えたPR波を用いて行った。電解時における両極間の電圧を測定し、アノード電解時の電圧が初期値から5V増加するまでの電解時間を電極の寿命として評価した。なお、電解試験は恒温槽を用いて25℃で行ったが、 i_c を-1A $\cdot$ cm⁻²、 t_c を60sとした条件では、電解浴の温度を25~80℃まで変えた場合の寿命も調べた。また、PR電解後の電極の表面形態をSEM(明石ビームテクノロジー㈱, ABT-32)で観察するとともに、XPS(日本電子㈱, JPS-90SX)によりその表面状態を解析した。

3. 結果および考察

カソード電流密度が-0.1A $\cdot$ cm⁻²と-1A $\cdot$ cm⁻²のそれぞれの条件で、50ms~60sまでの種々のカソード印加時間でPR電解を行った場合の電極の寿命を図1

*九州工業大学 工学部 (〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1)

Fac. of Eng., Kyushu Inst. of Technology (1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-8550)

Fig. 1 Effects of cathodic period, t_c , on the lifetime of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium electrodes for PR electrolysis: $i_c = -0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (○), $-1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (●); $i_a = 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $t_a = 60 \text{ s}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

に示した。なお、比較のために $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ でアノード電解のみを行った場合の寿命も破線で示した。カソード電流密度が $-0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の場合、カソード印加時間が 0.5 s での寿命はアノード電解のみを行った場合とほぼ同じであり、周期的なカソード分極が寿命に及ぼす影響は認められない。しかし、カソード印加時間が増加すると電極の寿命は急激に短くなり、 60 s ではアノード電解のみを行った場合の寿命の $1/100$ 程度までになった。一方、カソード電流密度が $-1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の条件では、カソード印加時間が 0.05 s のように短い場合でも、周期的な逆電解が寿命に及ぼす影響は極めて大きいことが分かる。また、カソード印加時間が同じ場合で比較すると、カソード電流密度の増加によって電極の寿命は著しく短くなる。

カソード電流密度 $-1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ での PR 電解について、カソード印加時間とカソード電流を印加した全通電時間（以下、全カソード時間と略称する）および PR 波のサイクル数の関係を図 2 に示した。PR 波のサイクル数はカソード印加時間が短くなると増加しており、本研究のようにアノード印加時間を一定としてカソード印加時間だけを変化させた場合には、極性を反転する回数は電極の寿命に影響しないと言える。一方、全カソード時間は、カソード印加時間が 1 s 付近で極小値となった。したがって、カソード印加時間が 1 s よりも長い場合には、全カソード時間が長いほど電極の寿命は短くなる傾向にあるが、 1 s よりも短い場合には、電極の寿命は全カソード時間に依存しないと言える。このような違いは、PR 電解による触媒層の劣化モードが、カソード印加時間によって変化することを示唆していると考えられる。

図 3 に電解前の電極と、カソード電流密度 $-1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、カソード印加時間 60 s で PR 電解した電極の表面形態を示した。図 3 a に示したように、熱分解法で作製した電極の表面は、平坦部、クラック、微粒子から

Fig. 2 Relation between cathodic period, t_c , and total cathodic period for PR electrolysis ($i_a = -i_c = 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $t_a = 60 \text{ s}$; $T = 25^\circ\text{C}$) of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium electrodes. Numbers designate the cycles of the PR current wave applied.

Fig. 3 Surface morphologies of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium electrodes (a) before use and (b) after PR electrolysis ($i_a = -i_c = 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $t_a = t_c = 60 \text{ s}$; $T = 25^\circ\text{C}$; 6 cycles).

構成され、平坦部は酸化イリジウムと酸化タantalの混合酸化物、微粒子は酸化イリジウムの結晶であることが判っている⁷⁾。このような電極を PR 電解すると、図 3 b のように触媒層が消失していく。また、この図に示し

Fig. 4 Effects of bath temperature, T , on the lifetime of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium electrodes for PR electrolysis ($i_a = -i_c = 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $t_a = t_c = 60\text{s}$).

た電極の表面形態は、PR波を6サイクル印加した後の結果であるが、XPSによる分析から TiO_2 の生成が認められた。すなわち、触媒層が消失している部分では、すでに基板であるチタンの酸化が起こっていると言える。このような結果と既に報告しているアノード電解のみを行った場合の電極表面形態の変化⁷⁾を比較すると、アノード電解時には触媒層が電極の最表面から内部に向かって徐々に消失するのに対して、PR電解時にはチタン基板に近い部分までの触媒層が一度に脱落すると考えられる。熱分解法で得られる酸化イリジウムは、酸性溶液中において酸素発生⁸⁾および水素発生⁹⁾の起こる電位域まで分極しても、ほとんど溶解しないことが明らかとなっている。したがって、アノード電解時およびPR電解時における触媒層の消失は、いずれも触媒層の溶出ではなくはく離によるものと考えられるが、前述の表面形態の違いは、はく離を生じる要因が明らかに異なることを示唆している。

上記のようなアノード電解とPR電解における触媒層の劣化機構の違いは、図4に示したPR電解での電極の寿命に及ぼす温度の影響からも判る。本研究で用いたような酸化イリジウムと酸化タンタルの混合酸化物を触媒層とする電極は、アノード電解のみの場合には電解浴の温度が高くなると寿命が短くなる⁶⁾。しかしながら、PR電解の場合には、図4に示したように電解浴の温度が高いほど寿命が長いという逆の傾向が得られた。この

ような結果も、アノード電解時とPR電解時における触媒層の劣化要因が異なることによるものと考えられる。PR電解時における劣化機構については現在までのところ不明であるが、今後アノード分極時およびカソード分極時の電解電位の経時変化や、カソード分極時に生じる水素ガスの発生速度の影響などについて詳細に検討し、PR電解による触媒層の異常劣化の原因を解明する必要があると考えている。

4. 結 言

周期的な逆電解が酸化イリジウム系アノードの劣化に及ぼす影響について検討した結果、以下のような知見が得られた。

- 1) PR電解によってアノードの寿命は著しく短くなる可能性がある。特に、カソード電流密度やカソード印加時間が増加すると、アノードの寿命は急激に減少する。
- 2) PR電解時のアノードの寿命は、電解浴の温度が低いほど短くなり、アノード電解時における寿命の温度依存性とは逆の傾向を示す。
- 3) PR電解とアノード電解における触媒層の劣化機構は異なると考えられる。

(Received June 19, 1998 ; Accepted July 15, 1998)

文 献

- 1) 鷲山 勝, 古田彰彦, 辻原利之, 川辺正樹, 前川泰伸, 瀧信之; NKK技報, **135**, 65 (1991)
- 2) 平田雅裕, 小川 裕, 高橋健治, 浅井一昭; *CAMP-ISIJ*, **7**, 621 (1994)
- 3) Y. Suemitsu; *Proc. of Galvatech '95 Conf.*, p.3 (ISS, 1995)
- 4) 音川隆一, 松永守央; *CAMP-ISIJ*, **9**, 1247 (1996)
- 5) M. Morimitsu, H. Meng, T. Kume, M. Matsunaga, R. Otagawa; *Denki Kagaku*, **65**, 1110 (1997)
- 6) G. N. Martelli, R. Ornelas, G. Fanta; *Electrochim. Acta*, **39**, 1551 (1994)
- 7) R. Otagawa, K. Soda, S. Yamauchi, Y. Nagatoishi, M. Morimitsu, M. Matsunaga; *Denki Kagaku*, **65**, 987 (1997)
- 8) R. Mraz, J. Krysa; *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 1262 (1994)
- 9) J. C. F. Boodts, S. Trasatti; *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 255 (1989)