(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3661924号
(P3661924)
(45)発行日　平成17年6月22日(2005.6.22)　(24)登録日　平成17年4月1日(2005.4.1)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C25D 17/10　C25D 17/10　A

請求項の数 3　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願平11-291403
(22)出願日　平成11年9月6日(1999.9.6)
(65)公開番号　特開2001-73197(P2001-73197A)
(43)公開日　平成13年3月21日(2001.3.21)
審査請求日　平成15年2月3日(2003.2.3)

特許法第３０条第１項適用　平成１１年３月１０日　発行の「博士論文　電気スズめっき浴中における酸化イリジウム系不溶性アノードの触媒特性と耐久性に関する研究」に発表

(73)特許権者　000108993
ダイソー株式会社
大阪府大阪市西区江戸堀１丁目１０番８号
(73)特許権者　500134849
孟　憲民
中華人民共和国　北京市学院路３０号　北京科技大学２６棟５０８号室
(74)代理人　100076657
弁理士　門多　透
(72)発明者　孟　憲民
中華人民共和国　北京市学院路３０号　北京科技大学２６棟５０８号室

審査官　鈴木　正紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸素発生用陽極

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
チタン又はその合金からなる導電性金属を基体とし、表面層としてイリジウム４０～９５原子％、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウムから選ばれた少なくとも１種の金属５～３０原子％及び錫１～３０原子％の各金属の酸化物よりなる混合酸化物の電極活性物質被覆層を形成してなり、有機物を含んだ電解液中で使用されることを特徴とする酸素発生用陽極。
【請求項２】
導電性金属基体表面の中心線平均粗さＲａが３～８μｍである請求項１に記載の酸素発生用陽極。
【請求項３】
有機物含有電解液が電気錫メッキ浴である請求項１又は２に記載の酸素発生用陽極。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は酸素発生を伴う電解工程、主として亜鉛、錫または銅の電気メッキやステンレス鋼の表面処理に使用される不溶性陽極に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
鋼板の高速電気めっき用陽極として、現在鉛又は鉛合金が使用されているが、鉛は比較的

消耗が速く、溶け出した鉛によるメッキ液の汚染、メッキ皮膜の劣化等の問題がある。これに代わる陽極として、貴金属酸化物を電極活性物質とした不溶性陽極が種々提案されている。しかしながら、一般に、この種の電極は、電解液中に有機物が存在すると、電極表面の活性物質が著しく溶解あるいは被毒されることが広く知られている。銅箔の電解製造や錫メッキの分野では、一般に電解浴中に有機物が存在するため、電流密度が５ｋＡ／ｍ^{2}以下と比較的低いにもかかわらず、電極活性物質の消耗速度は速く、高価な貴金属をその活性物質として使用するには、その経済性は決してよいものではない。

【０００３】

この問題を解決するために、特開平３－２４０９８７号公報には、導電性基体上に酸化イリジウム、酸化タンタルからなる下地層を形成させ、その上に必要に応じて酸化イリジウム層を設け、更に酸化チタン、酸化タンタル、酸化錫、酸化ジルコニウム等の酸化物層を設けた電極が耐有機物電解用として提案されている。しかし、酸化チタン、酸化タンタル、酸化錫、酸化ジルコニウム等は、導電率が低く、触媒としての活性は非常に乏しい。また、下地層との組成が異なるため、長期にわたって、密着性を維持するのが困難である。また、特開平２－１９４１９２号公報には、電気錫メッキ方法として、フェノールスルホン酸を含有する電解浴で、イリジウム酸化物とチタン、タンタル、ニオブ、錫の少なくとも１つの酸化物からなる不溶性陽極を使用する方法が提案されている。しかし、ここで使用される不溶性陽極の酸化物被覆層の組成及び作用については全く開示されていない。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、主として電気メッキ用又は電解金属箔製造用陽極として検討されている貴金属酸化物を電極活性物質とした酸素発生用不溶性陽極において問題とされている、電解浴中に存在する有機物による電極活性物質の劣化を防ぎ、長寿命の電極を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、チタン又はその合金からなる導電性金属を基体とし、表面層としてイリジウム４０～９５原子％、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウムから選ばれた少なくとも１種の金属５～３０原子％及び錫１～３０原子％の各金属の酸化物よりなる混合酸化物の電極活性物質被覆層を形成してなり、有機物を含んだ電解液中で使用されることを特徴とする酸素発生用陽極が提供され、また、導電性金属基体表面の中心線平均粗さＲａが３～８μｍである上記酸素発生用陽極が提供される。また、上記有機物を含んだ電解液が電気錫メッキ浴である上記酸素発生用陽極が提供される。

【０００６】

【発明の実施の形態】

本発明における導電性電極基体は、金属チタン又はＴｉ－Ｔａ、Ｔｉ－Ｔａ－Ｎｂ、Ｔｉ－Ｐｄ等のチタン基合金が好適に用いられる。この基体の形状は板状、有孔板状、棒状、網状、など所望のものとすることができる。この金属基体の物理的な粗面化にはグリットブラスト、ショットブラスト又はサンドブラスト処理が適用される。これらのブラスト材としてはアルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、スチール、サンド等が使用され、その粒子径は２００～１０００μｍ程度が適当である。次にシュウ酸、硫酸等を用いて化学処理による粗面化を行う。処理後の表面粗度は、電極の耐久性にとって重要な要素であり、中心線平均粗さＲａは３～８μｍ、好ましくは４～６μｍの凹凸を有するようにし、その際のピークカウントＰｃは４０～６０／ｃｍ程度が望ましい。

【０００７】

次に上記導電性基体上に、電気化学的に活性を有するイリジウム４０～９５原子％、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウムの中から選ばれた少なくとも１種の金属５～３０原子％及び錫１～３０原子％の各金属の酸化物の混合酸化物からなる電極活性物質被覆層（触媒層）を設ける。錫が１原子％未満では、有機物に対する耐久性が低下するし、また、錫が３０原子％を越えると、触媒層自体の導電性が著しく低下すると同時に耐久性も低下

する。イリジウムが４０原子％未満では酸素発生触媒能が劣化し、９５原子％を越えると皮膜の密着性が損なわれる。

【０００８】

電極活性物質の被覆層の形成方法としては従来から用いられている熱分解法、電気化学的酸化法、粉末焼結法等を適用できるが、熱分解法が好ましい。すなわち、塩化第一錫、塩化イリジウム、塩化チタン、塩化タンタル、塩化ニオブ、オキシ塩化ジルコニウム等の金属塩をエチルアルコール、ブチルアルコール等の溶媒に溶解して所定組成の混合溶液としたものを塗布する。次いで１００～１５０℃で数分間乾燥し、空気又は酸素雰囲気の電気炉中で３５０～５５０℃で１０～２０分間熱分解処理を行う。以上の操作を数回行うことにより本発明電極を得ることができる。

【０００９】

本発明電極を酸素発生用陽極として使用する典型的な例は電気錫メッキ浴である。錫メッキ浴中には光沢剤としてｐ－フェノールスルホン酸等を含有し、通常の陽極では有機物皮膜が形成されやすい。本発明の酸素発生用陽極を使用する場合、その触媒成分の１つである酸化錫が有機物皮膜の蓄積を防止するので電極寿命の向上に効果を奏することができる。

【００１０】

【作用】

本発明電極の触媒層を形成している活性物質である酸化イリジウムは、不均一レドックス反応型の酸素発生触媒で、酸素発生に対する触媒活性には非常に優れている。もう一つの構成成分である酸化錫は、ラジカル反応型の酸素発生触媒で、有機物の影響を殆ど受けない。さらにチタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウムの様なバルブ金属の中から選ばれた少なくとも１種の金属の酸化物を混合することにより、触媒層の強度を高め、導電性基体の表面粗度を所定の範囲に保つことにより、触媒層の耐久性を向上させている。これにより、有機物を含んだ電解浴中で酸素発生用陽極として使用する場合、有機物による劣化を受けず、低い酸素過電圧で長期間電解が可能である。

【００１１】

【実施例】

次に実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例１～６、比較例１～３

大きさ　５０ｍｍ×１０ｍｍ×１．５ｍｍ^{t} の市販のチタン板をアセトン中で超音波洗浄により脱脂した。次に、アルミナグリッドを用い、４ｋｇｆ／ｃｍ^{2} で約１０分間チタンの両面にブラスト処理を施した。次に２０重量％硫酸を用いて６５℃で２時間チタン板を化学処理した。このチタン板を流水中で一昼夜洗い、乾燥したものを電極基体として用いた（得られた基体表面の中心線平均粗さＲａは表１に示す）。このようにして作製した電極基体に表１に示した組成比に相当する所定割合の塩化イリジウム酸、塩化錫とブチルチタネート、塩化タンタル、塩化ニオブ、オキシ塩化ジルコニウムの中から選ばれた１つの化合物とをブタノールに溶解し、電極被覆液を調製し、塗布した。これを１２０℃で１０分間乾燥したのち、５００℃に保持した電気炉中で２０分間焼成した。この電極活性物質の被覆操作を１０回繰り返して金属イリジウム換算で１０ｇ／ｍ^{2} の酸化イリジウムを活性物質とする電極を作製した。また、比較のため、表１に示す塩化錫を省略した組成、上記バルブ金属を省略した組成及び組成比が本発明の範囲外である組成の電極活性物質被覆層を設けた電極を作製した。上記に示した、熱分解法による成膜過程において、一般に錫化合物は、その一部が蒸発または昇華により消失されることが知られている。そのため、塗布液の組成と最終的に得られた皮膜の組成は異なるので、得られた各電極活性物質被覆層について蛍光Ｘ線分析法により組成比を求め、表１に示した。これら電極の触媒被覆層の先端部１０×１０ｍｍを残し、他の部分をシールしたものを寿命試験用陽極として用いた。

【００１２】

このようにして作製した電極の電解寿命加速試験を行った。浴温度は６０℃、浴組成はｐ

－フェノールスルホン酸８０ｇ／Ｌ、硫酸第一錫４０ｇ／Ｌ、ｐＨ０．８の溶液（ＰＳＡ浴）、及びメタスルホン酸５ｖｏｌ％、カテコール１０ｇ／Ｌ、硫酸第一錫４０ｇ／Ｌ、ｐＨ０．８の溶液（ＭＳＡ浴）の２種類を使用し浴は２ｍ／秒の流速とした。陰極にはジルコニウム板を用いた。電解方法は定電流電解法とし、電流密度は２００Ａ／ｄｍ^{2}とした。同じ仕様の電極を５本以上作製し電極寿命の平均値を求めた。各電極の電解開始電圧と比較して槽電圧が５Ｖ上昇した時間を電極寿命とした。電極寿命の平均値を表１に示す。

【００１３】

【表１】

	No.	Ra（μm）	触媒層組成（×１０原子%）						PSA浴での寿命（時間）	MSA浴での寿命（時間）
			Ir	Sn	Ti	Ta	Nb	Zr		
実施例	1	3.2	7	1	2				740	1210
	2	4.5	6	3		1			690	1300
	3	7.1	5	2			3		720	1110
	4	5.9	8	1				1	705	1100
	5	9.7	7	1	2				380	550
	6	2.1	6	3		1			450	530
比較例	1	5.2	7			3			152	320
	2	4.8	4	5		1			104	290
	3	4.5	7	3					141	310

【００１４】

以上の各実施例、比較例の結果（表１）によって明らかなよう本発明電極は、有機物存在下の錫メッキ浴の電解において、著しく長い寿命を示す。特にＲａが３～８の電極においては（実施例１～４）、比較例の約４倍の長寿命を示している。

【００１５】

【発明の効果】

電解浴中に存在する有機物による劣化を防ぐとともに、それ自体の持つ強い耐食性と耐電解酸化性及び良好な導電性を有する。また、導電性基体表面の中心線平均粗さＲａを３～８μｍとすれば、電極活性層と基体との密着性、酸素発生に対する触媒活性、電解浴に対する耐食性においてより好ましい結果を与える。本発明は特に電気錫メッキの際の陽極として有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０６－３４６２６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－１２５１９７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３３０９９８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C25D 17/10