

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5686455号  
(P5686455)

(45) 発行日 平成27年3月18日 (2015. 3. 18)

(24) 登録日 平成27年1月30日 (2015.1.30)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>C 2 5 B</b>	<b>11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B	11/08	A
<b>C 2 5 B</b>	<b>11/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B	11/04	A
<b>B O 1 J</b>	<b>23/46</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J	23/46	Z

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-512990 (P2014-512990)	(73) 特許権者	390014579
(86) (22) 出願日	平成24年12月14日 (2012.12.14)		ベルメレック電極株式会社
(65) 公表番号	特表2014-530292 (P2014-530292A)		神奈川県藤沢市遠藤2023番15
(43) 公表日	平成26年11月17日 (2014.11.17)	(74) 代理人	100098707
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/083168		弁理士 近藤 利英子
(87) 国際公開番号	W02013/099780	(74) 代理人	100135987
(87) 国際公開日	平成25年7月4日 (2013.7.4)		弁理士 菅野 重慶
審査請求日	平成26年3月17日 (2014.3.17)	(74) 代理人	100175787
(31) 優先権主張番号	特願2011-283846 (P2011-283846)		弁理士 山田 龍也
(32) 優先日	平成23年12月26日 (2011.12.26)	(74) 代理人	100161377
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 岡田 薫
早期審査対象出願		(74) 代理人	100079614
			弁理士 鈴木 敏弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐高負荷用酸素発生用陽極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性金属基体の表面に、酸化イリジウム及び酸化タンタルよりなる触媒層を有する酸素発生用陽極の製造方法において、

(1) 前記導電性金属基体の表面に前記酸化イリジウム及び酸化タンタルの原料塩を含有する塗布液を、前記触媒層中の一回あたりの酸化イリジウムの塗布量が金属換算で、 $2\text{ g} / \text{m}^2$ 以上となるよう繰り返し塗布する工程と、しかる後、

(2) 前記導電性金属基体を  $430 \sim 480$  の温度領域において酸化雰囲気中で加熱焼成し、前記原料塩中のイリジウム成分の全てを非晶質の酸化イリジウムに変換し、非晶質の酸化イリジウムと酸化タンタルよりなる触媒層を形成する工程と、しかる後、

(3) 前記導電性金属基体を  $520 \sim 600$  の高温領域において酸化雰囲気中でポストバークスし、前記非晶質の酸化イリジウムの80%以上を結晶化し、かつ、結晶化した酸化イリジウムの結晶子径を  $9.0\text{ nm}$ 以下とする工程とよりなることを特徴とする酸素発生用陽極の製造方法。

【請求項2】

導電性金属基体と、該導電性金属基体上に形成された酸化イリジウム及び酸化タンタルよりなる触媒層を有する酸素発生用陽極の製造方法において、該触媒層を形成する前に、前記導電性金属基体上に、アークイオンプレーティング法によりタンタル及びチタン成分を含有するアークイオンプレーティング下地層を形成することを特徴とする請求項1に記載の酸素発生用陽極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、各種工業電解に使用される酸素発生用陽極及びその製造方法に関し、より詳細には、電解銅箔等の電解金属箔製造、アルミニウム液中給電、連続電気亜鉛メッキ鋼板製造、金属採取等の工業電解で使用される、高負荷電解条件下で優れた耐久性を有する耐高負荷用酸素発生用陽極及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電解銅箔、アルミニウム液中給電、連続電気亜鉛めっき鋼板、金属採取等の工業電解では、陽極において酸素発生を伴うため、金属チタン基体に主として酸素発生に耐性のある酸化イリジウムを電極触媒としてコーティングした陽極が多く用いられるようになった。一般的に陽極において酸素発生を伴うこの種の工業電解では、生産効率や、省エネルギー等面より定電流で電解を行う場合が多い。電流密度は金属採取等業界における主に用いられる数  $A/dm^2$  から、電解銅箔用の最大  $100 A/dm^2$  まで範囲で設定した。

10

## 【0003】

しかし、近年から製品の品質向上や、特殊性能を付与するため、 $300 A/dm^2 \sim 700 A/dm^2$  または更に高める電流密度で電解を行う場合もしばしば見られる。このような高い電流は工業電解設備における据付けた全部の陽極に流すのではなく、電解で得られる製品へ特殊性能を与えるため、高負荷電解条件下となる特定箇所に補助陽極として設置することが考えられる。

20

このような高電流密度の電解下では、電極触媒層に負荷が高くなり、加えて電流集中を発生しやすいので、電極触媒層の消耗が速くなる。また、製品の安定化のために有機物や不純物元素が添加されるため、種々の電気化学反応や化学反応が起こり、酸素発生反応に伴う水素イオン濃度の高まり（pHが低下）による電極触媒の消耗をさらに早めることになる。

## 【0004】

これを解決するためには、電極触媒層の表面積を増大させ、実電流負荷を低下することは解決策の一つとして考えられる。例えば、従来の基板材に代り、メッシュや、パンチングメタル等基材を使うことより物理的に表面積を増大させることも一つの解決策となる。しかし、これらの基材を使用すると、余計な加工費用を伴いコストを高める等デメリットが見られた。また、物理的に基材の表面積の増大により実電流密度が下がるが、電極触媒層に電流集中が改善せず触媒消耗の抑制効果は僅かであった。

30

また、電極触媒層の塗布～焼成を繰返す熱分解形成方法において、簡単に考えると、一回あたりのイリジウムの塗布量が増えれば、ふかふかした触媒層を形成できるが、この方法だけでは、電極の触媒層の有効表面積の増大が僅かであり、高負荷条件下での触媒層消耗の抑制と、耐久性向上効果をはっきり見られなかった。

## 【0005】

この種の電解用電極としては、酸素発生電位が低く、しかも寿命の長い電極が要求されている。従来、この種の電極としては、チタンなどの導電性金属基体上に貴金属又は貴金属酸化物を含む触媒層で被覆した不溶性電極が用いられている。例えば、特許文献1には、チタンなどの導電性金属基体上に、酸化イリジウムとバルブ金属酸化物を含有する触媒層を  $650 \sim 850$  の酸化雰囲気中で加熱焼成し、バルブ金属酸化物の一部を結晶化した触媒層を有する不溶性電極が開示されている。しかし、この電極は、 $650$  以上の高温で焼成されるため、チタン等の金属基体の界面腐食が生じ、チタンなどの金属基体が不良導電体となり、酸素過電圧が上昇し、電極として使用できなくなる。また、触媒層中の酸化イリジウムの結晶子径が大きくなり、その結果、触媒層の有効表面積が小さくなり、触媒活性が劣るという欠点を有していた。

40

## 【0006】

また、特許文献2には、チタンなどの導電性金属基体上に、非晶質の酸化イリジウム及

50

び非晶質の酸化タンタルの混在する触媒層を設け、銅メッキ及び銅箔製造用陽極を使用することが開示されている。しかし、この電極は、非晶質の酸化イリジウムを特徴としているため、電極耐久性が十分ではなかった。非晶質酸化イリジウムになると、耐食性が低下する理由としては、非晶質酸化イリジウムは、アモルファス状態であり、結晶性の酸化イリジウムに比較して、イリジウムと酸素との結合が不安定となる。

【0007】

更に、特許文献3には、触媒層の消耗を抑制し、電極の耐久性を向上するために、結晶質酸化イリジウムよりなる下層と非晶質酸化イリジウムよりなる上層の二層構造よりなる触媒層を被覆した電極が開示されている。しかるに、特許文献3に開示の電極は、触媒層の上層が非晶質酸化イリジウムよりなるため、電極耐久性が充分ではなかった。また、結晶質酸化イリジウムは、下層のみに存在し、触媒層全体に均一的に分布しておらず、電極耐久性が充分ではなかった。

10

【0008】

更に、特許文献4には、チタンなどの導電性金属基体上に、非晶質の酸化イリジウムを含有することを必須要件とし、結晶質の酸化イリジウムと非晶質の酸化イリジウムを混在する触媒層を設けた亜鉛電解採取用陽極が開示されており、特許文献5には、チタンなどの導電性金属基体上に、非晶質の酸化イリジウムを含有することを必須要件とし、酸化イリジウム結晶質と酸化イリジウム非晶質を混在する触媒層を設けたコバルト電解採取用陽極が開示されている。しかるに、いずれの電極も多量の非晶質の酸化イリジウムを含有することを必須要件としているため、電極耐久性が充分ではないと考えられる。

20

【0009】

本発明者等は、これらの問題を解決する為に、酸素発生過電圧低下を主要目的として一回あたりイリジウムの塗布量が  $2 \text{ g/m}^2$  以下の場合、(1)低温焼成(370 ~ 400) + 高温ポストベーク(520 ~ 600)による結晶質酸化イリジウムと非晶質酸化イリジウムを混在する触媒層を形成する焼成方法及び(2)高温焼成(410 ~ 450) + 高温ポストベーク(520 ~ 560)による略完全な結晶質酸化イリジウムのみを含有する触媒層を形成する焼成方法を開発し、本出願と同日付で2件の特許出願を行った。

この2件の発明によれば、 $100 \text{ A/dm}^2$  以下の電流密度の電解条件においては、一回あたりのイリジウムの塗布量が  $2 \text{ g/m}^2$  以下の場合、難鉛付着性を達成することができるのと同時に、触媒層の有効面積の増大による耐久性の向上、酸素発生過電圧の低減を達成することができる。

30

然るに、近年から製品の品質向上や、特殊性能を付与するため、 $300 \text{ A/dm}^2 \sim 700 \text{ A/dm}^2$  またはそれ以上の電流密度で電解を行う場合もしばしば見られる。このような高い電流は工業電解設備における据付けた全部の陽極に流すのではなく、電解で得られる製品へ特殊性能を与えるため、高負荷電解条件下となる特定箇所に補助陽極として設置することが必要とされるようになった。

このような高電流密度の電解下では、電極触媒層に負荷が高くなり、加えて電流集中を発生しやすいので、電極触媒層の消耗が速くなり、また、製品の安定化のために有機物や不純物元素が添加されるため、種々の電気化学反応や化学反応が起こり、酸素発生反応に伴う水素イオン濃度の高まり(pHが低下)による電極触媒の消耗がさらに早まるため、本発明者等による上記2件の特許出願に係る発明では、触媒層の有効面積の増大による耐久性の向上、酸素発生過電圧の低減を充分に達成できないことがあることが判明した。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2002-275697号公報(特許第3654204号)

【特許文献2】特開2004-238697号公報(特許第3914162号)

【特許文献3】特開2007-146215号公報

【特許文献4】特開2009-293117号公報(特許第4516617号)

50

【特許文献5】特開2010-1556号公報(特許第4516618号)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、これらの問題を解決する為に、高負荷条件下において、電極触媒層の有効表面積を増大することにより、電極触媒層への電流分布を改善し、電極触媒の消耗を抑制し、電極触媒の耐久性を向上することのできる高負荷電解条件下で優れた耐久性を有する耐高負荷用酸素発生用陽極及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明における第1の課題解決手段は、上記目的を達成する為、導電性金属基体と、該導電性金属基体上に形成された酸化イリジウムを含有する触媒層を有する酸素発生用陽極において、該触媒層の一回あたりのイリジウムの塗布量が $2\text{ g/m}^2$ 以上であり、 $430 \sim 480$ の比較的高温領域で加熱焼成され、非晶質の酸化イリジウムを含有する触媒層が形成され、次いで、該非晶質の酸化イリジウムを含有する前記触媒層が $520 \sim 600$ の更なる高温領域でポストバークされ、該触媒層中の酸化イリジウムの略全量が結晶化されていることを特徴とする酸素発生用陽極を提供することにある。

【0013】

本発明における第2の課題解決手段は、上記目的を達成する為、導電性金属基体と、該導電性金属基体上に形成された酸化イリジウムを含有する触媒層を有する酸素発生用陽極において、該触媒層の一回あたりのイリジウムの塗布量が $2\text{ g/m}^2$ 以上であり、前記ポストバーク後の触媒層中の酸化イリジウムの結晶化度を $80\%$ 以上としたことを特徴とする酸素発生用陽極を提供することにある。

【0014】

本発明における第3の課題解決手段は、上記目的を達成する為、導電性金属基体と、該導電性金属基体上に形成された酸化イリジウムを含有する触媒層を有する酸素発生用陽極において、該触媒層の一回あたりのイリジウムの塗布量が $2\text{ g/m}^2$ 以上であり、前記触媒層中の酸化イリジウムの結晶子径を $9.0\text{ nm}$ 以下としたことを特徴とする酸素発生用陽極を提供することにある。

【0015】

本発明における第4の課題解決手段は、上記目的を達成する為、導電性金属基体と、該導電性金属基体上に形成された酸化イリジウムを含有する触媒層を有する酸素発生用陽極において、該触媒層を形成する前に、前記導電性金属基体上に、アークイオンプレーティング(以下、AIPと称す。)法によりタンタル及びチタン成分を含有するAIP下地層を形成したことを特徴とする酸素発生用陽極を提供することにある。

【0016】

本発明における第5の課題解決手段は、上記目的を達成する為、導電性金属基体の表面に、該触媒層の一回あたりのイリジウムの塗布量を $2\text{ g/m}^2$ 以上とし、 $430 \sim 480$ の比較的高温領域で加熱焼成することによって非晶質の酸化イリジウムを含有する触媒層を形成し、しかる後、該非晶質の酸化イリジウムを含有する触媒層を $520 \sim 600$ の更なる高温領域でポストバークし、該触媒層中の酸化イリジウムの略全量を結晶化することを特徴とする酸素発生用陽極の製造方法を提供することにある。

【0017】

本発明における第6の課題解決手段は、上記目的を達成する為、導電性金属基体の表面に、該触媒層の一回あたりのイリジウムの塗布量を $2\text{ g/m}^2$ 以上とし、 $430 \sim 480$ の比較的高温領域で加熱焼成することによって、非晶質の酸化イリジウムを含有する触媒層を形成し、しかる後、該非晶質の酸化イリジウムを含有する触媒層を $520 \sim 600$ の更なる高温領域でポストバークし、該触媒層中の酸化イリジウムの結晶化度を $80\%$ 以上としたことを特徴とする酸素発生用陽極の製造方法を提供することにある。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明における第7の課題解決手段は、上記目的を達成する為、該触媒層の一回あたりのイリジウムの塗布量を  $2 \text{ g/m}^2$ 以上とし、 $430 \sim 480$  の比較的高温領域で加熱焼成することによって、非晶質の酸化イリジウムを含有する触媒層を形成し、しかる後、該非晶質の酸化イリジウムを含有する触媒層を  $520 \sim 600$  の更なる高温領域でポストバークし、該触媒層中の酸化イリジウムの結晶子径を  $9.0 \text{ nm}$ 以下としたことを特徴とする酸素発生用陽極の製造方法を提供することにある。

【0019】

本発明における第8の課題解決手段は、上記目的を達成する為、導電性金属基体と、該導電性金属基体上に形成された、酸化イリジウムを含有する触媒層を有する酸素発生用陽極の製造方法において、該触媒層を形成する前に、前記導電性金属基体上に、AIP法によりタンタル及びチタン成分を含有するAIP下地層を形成することを特徴とする酸素発生用陽極の製造方法を提供することにある。

【発明の効果】

【0020】

本発明は、酸化イリジウムを含有する電極触媒層の形成において、該触媒層の一回あたりのイリジウムの塗布量を  $2 \text{ g/m}^2$ 以上とし、従来の酸化イリジウムの結晶完全析出温度である  $500$  以上で繰返して焼成する代わりに、焼成を2段階で行い、先ず、 $430 \sim 480$  の比較的高温領域で加熱焼成することによって非晶質の酸化イリジウムを含有する触媒層を形成し、その後、 $520 \sim 600$  の更なる高温領域でポストバークすることにより、電極触媒層中の酸化イリジウムの結晶子径を小さく抑え、好ましくは、結晶子径が  $9.0 \text{ nm}$ 以下とするとともに、酸化イリジウムの大部分を結晶化し、好ましくは、結晶化度が  $80\%$ 以上に結晶化することにより、酸化イリジウムの結晶子径の成長を抑制し、かつ触媒層の有効表面積が増大することができた。従って、本発明によれば、酸化イリジウムの結晶子径の成長が抑制されるが、その理由としては、焼成を2段階で行い、先ず、 $430 \sim 480$  の比較的高温領域で塗布と焼成を繰返すため、その後、 $520 \sim 600$  の更なる高温領域でポストバークしても、結晶子径は、従来法のように最初から高温焼成した場合に比し、結晶子径がある程度以上は、大きくならないためと考えられる。このように、酸化イリジウムの結晶子径の成長が抑制され、結晶子径が小さいほど、触媒層の有効表面積が増大することになり、電極の酸素発生過電圧が低減でき、酸素発生を促進すると共に、鉛イオンから  $\text{PbO}_2$ を生成する反応を抑制することが出来る。従って、電極への  $\text{PbO}_2$ の付着・被覆を抑止することが可能となった。

更に、本発明によれば、同時に触媒層の有効表面積の増大により、電流分布が分散し、電流集中を抑制することができ、電解による触媒層の消耗が抑制でき、電極耐久性を向上することができる。

更に、本発明によれば、該触媒層の一回あたりのイリジウムの塗布量を  $2 \text{ g/m}^2$ 以上とすることにより、製品の品質向上や、特殊性能を付与するため、 $300 \text{ A/dm}^2 \sim 700 \text{ A/dm}^2$ またはそれ以上の電流密度で電解を行う場合、或いは、電解で得られる製品へ特殊性能を与えるため、高負荷電解条件下となる特定箇所に補助陽極として設置する場合においても、電極触媒層への負荷を低減し、加えて電流集中を防ぎ、電極触媒層の消耗をおさえることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】焼成温度とポストバーク温度による触媒層の酸化イリジウム ( $\text{IrO}_2$ ) の結晶化度の変化を示すグラフ。

【図2】焼成温度とポストバーク温度による触媒層の酸化イリジウム ( $\text{IrO}_2$ ) の結晶子径の変化を示すグラフ。

【図3】焼成温度とポストバーク温度による電極静電容量の変化を示すグラフ。

【図4】焼成条件と酸素過電圧との依存性を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0022】

10

20

30

40

50

以下本発明の実施の態様を図面とともに詳細に説明する。本発明では、酸化鉛の電極表面への付着反応の抑制を目的として、電極触媒層の有効表面積を増大させれば、酸素発生過電圧を低減することが出来ることより、酸素発生を促進するとともに酸化鉛の付着反応を抑制できる事を見いだしたものである。また、本発明は、同時に電極耐久性を向上するために触媒層の酸化イリジウムが主に結晶質であることが必要であると考え、実験を繰り返し、完成させたものである。

#### 【0023】

本発明は、焼成を2段階で行い、先ず、430 ~ 480 の比較的高温領域の焼成で非晶質  $\text{IrO}_2$  を含有する触媒層を形成させ、その後、520 ~ 600 の更なる高温領域でポストバークすることにより、触媒層の酸化イリジウムを略完全に結晶化するもの

10

である。  
本発明者の実験によれば、非晶質酸化イリジウムを含有する触媒層は、有効表面積が大幅に増大することができるが、電解による非晶質酸化イリジウムの消耗がかなり速く、耐久性は相対的に低下することが判明した。即ち、触媒層の酸化イリジウムが結晶化されないと電極耐久性の向上ができないと考える。従って、電極触媒層の有効表面積を増大させ、電極の過電圧が低減させるといふ本発明の目的を達成するため、本発明においては、高温焼成 + 高温ポストバークの2段階焼成をおこなうことにより、触媒層の酸化イリジウムの結晶子径を制御でき、従来品により小さい酸化イリジウム結晶を析出するので、従来品と比べ、電極触媒層の有効表面積が増大でき、過電圧の低減が実現できた。

#### 【0024】

20

本発明においては、導電性金属基体の表面に、430 ~ 480 の比較的高温領域で加熱焼成することによって、非晶質の酸化イリジウムを含有する触媒層を形成し、しかる後、該非晶質の酸化イリジウムの触媒層を520 ~ 600 の更なる高温領域でポストバークし、該触媒層中の酸化イリジウムを略完全に結晶化する。

#### 【0025】

本発明による酸化イリジウムの触媒層の一回あたりのイリジウムの塗布量を  $2 \text{ g} / \text{m}^2$  以上とすることにより、製品の品質向上や、特殊性能を付与するため、 $300 \text{ A} / \text{dm}^2$  ~  $700 \text{ A} / \text{dm}^2$  またはそれ以上の電流密度で電解を行う場合、或いは、電解で得られる製品へ特殊性能を与えるため、高負荷電解条件下となる特定箇所に補助陽極として設置する場合においても、電極触媒層への負荷を低減し、加えて電流集中を防ぎ、電極触媒層の消耗をおさえることができる。

30

#### 【0026】

また、本発明による前記比較的高温領域での焼成温度430 ~ 480 と更なる高温領域におけるポストバーク温度の温度範囲520 ~ 600 は、触媒層中に形成される酸化イリジウムの結晶粒子径と結晶化度によって求められるものであり、上記温度範囲によって、酸素過電圧が低く、且つ耐食性のよい触媒層が形成される。

本発明においては、電極触媒層中の酸化イリジウムの結晶子径を小さく抑え、好ましくは、結晶子径が9.0 nm以下とするとともに、酸化イリジウムの大部分を結晶化し、好ましくは、結晶化度が80%以上に結晶化することにより、酸化イリジウムの結晶子径の成長を抑制し、かつ触媒層の有効表面積が増大することができた。

40

#### 【0027】

尚、該触媒層を形成する前に、前記導電性金属基体上に、タンタル及びチタン成分を含有するAIP下地層を設けた場合、金属基体の界面腐食をより一層防止することができる。

また、AIP下地層に代えて、 $\text{TiTaO}_x$  酸化物層よりなる下地層を形成してもよい。

#### 【0028】

AIP被覆チタン基材を用いて  $\text{IrCl}_3 / \text{Ta}_2\text{Cl}_5$  の塩酸水溶液を塗布液として一回あたり  $3 \text{ g} - \text{Ir} / \text{m}^2$  で塗布し、 $\text{IrO}_2$  が部分的に結晶化する温度で(430 ~ 480) の焼成による触媒層を形成させた。必要な触媒担持量まで前記塗布・焼成工程を繰

50

返した後、さらに高い温度（520 ～ 600 ）で一時間のポストバークを実施したことにより電極サンプルを作製した。作製したサンプルにはXRDでの触媒層のIrO<sub>2</sub>結晶性、酸素発生過電圧、電極静電容量等測定及び硫酸・ゼラチン電解評価と鉛付着試験評価を行った。

その結果、形成した触媒層のIrO<sub>2</sub>の大部分が結晶質であったが、結晶子径が小さくなり、電極有効表面積の増大ができた。加速電解寿命評価を行ったところ、後述するように、硫酸電解寿命は従来品の約1.4倍、ゼラチン電解寿命は従来品の約1.5倍になり、耐久性向上効果を認められた。

#### 【0029】

以下、本発明による実験条件及び方法を示す。

非晶質酸化イリジウムの形成温度と、その後の結晶化するポストバーク温度の範囲を調べるために、表1に示した試料を作製し、X線回折、サイクリックボルタンメトリと酸素発生過電圧等測定を行った。

試料の製作方法は以下の通りとした。

JIS I種チタン板の表面を鉄グリット（G120サイズ）にて乾式ブラスト処理を施し、次いで、沸騰濃塩酸水溶液中にて10分間酸洗処理を行い、電極金属基体の洗浄処理を行った。洗浄した電極金属基体を、蒸発源としてTi-Ta合金ターゲットを用いたアークイオンプレATING装置にセットし、電極金属基体表面にタンタルとチタン合金下地層コーティング被覆を行った。被覆条件は、表1の通りである。

#### 【0030】

##### 【表1】

ターゲット（蒸発源）：	Ta：Ti＝60wt%：40wt%組成よりなる合金円板（裏面を水冷）
真空到達圧力：	$1.5 \times 10^{-2}$ Pa以下
金属基体温度：	500℃以下
コーティング圧力：	$3.0 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^{-1}$ Pa
蒸発源投入パワー：	20～30V、140～160A
コーティング時間：	15～20分
コーティング厚み：	2ミクロン（重量増加換算）

#### 【0031】

次に、前記被覆処理済金属基体は空気循環式の電気炉中において530、180分間の熱処理を行った。

次に、四塩化イリジウム、五塩化タンタルを濃塩酸に溶解して塗布液とし、前記被覆処理済金属基体に塗布し、乾燥後、空気循環式の電気炉中にて表2に示した温度で15分間の熱分解被覆を行い、酸化イリジウムと酸化タンタルとの混合酸化物よりなる電極触媒層を形成した。塗布液の1回あたりの塗布厚みがイリジウム金属に換算してほぼ3.0g/m<sup>2</sup>になる様に前記塗布液の量を設定し、この塗布～焼成の操作を9回繰り返して、イリジウム金属換算で約27.0g/m<sup>2</sup>の電極触媒層を得た。

次に、前記触媒層を被覆済試料は空気循環式の電気炉中にて表2に示した温度で更に1時間のポストバークを行い、電解用電極を製作した。また、比較する為に、ポストバークを施さない試料を作製した。

各試料の焼成温度とポストバーク温度のリストは表2に示した。

評価実験項目

#### (1) 結晶化度と結晶子径の測定

X線回折法で触媒層のIrO<sub>2</sub>結晶性と結晶子径を測定した。

回折ピーク強度より結晶化度を推算した。

(2) 電極静電容量

サイクリックボルタンメトリ法

電解液：150 g / L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq .

電解温度：60

電解面積：10 × 10 mm<sup>2</sup>

対極：Zr板(20 mm × 70 mm)

参照電極：硫酸第一水銀電極(SSE)

(3) 酸素過電圧測定

電流遮断法(current interrupt method)

電解液：150 g / L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq .

電解温度：60

電解面積：10 × 10 mm<sup>2</sup>

対極：Zr板(20 mm × 70 mm)

参照電極：硫酸第一水銀電極(SSE)

【0032】

【表2】

サンプルNo.	焼成温度	ポストバーク温度	結晶化度 (%)	結晶子径 (nm)	電極静電容量 (C/m <sup>2</sup> )	酸素発生過電圧 (V vs. SSE @100A/dm <sup>2</sup> )
1	430°C	none	0	0	88.8	0.851
2		520°C	100	7.7	21.6	0.963
3		560°C	100	7.8	15.4	0.987
4		600°C	100	7.7	11.6	1.021
5	480°C	none	72	9.3	13.7	0.983
6		520°C	85	8.5	18.1	1.011
7		560°C	82	8.5	14.4	1.031
8		600°C	98	8.7	14.5	1.035
9(従来品)	500°C~520°C	none	100	9.1	7.6	1.051

焼成温度及びポストバーク温度によるIrO<sub>2</sub>結晶性の変化は、以下の通りであった。

結晶化度の推算は従来品の結晶回折ピーク( = 28° )強度を100として、各サンプルの同結晶回折ピーク( = 28° )の強度が従来品の強度との割合を結晶度とした。その結果は表2に示した。また、表2の結晶化度に関するデータを基づき作成したグラフを図1に示した。

【0033】

表2及び図1から明らかなように、本発明の実施例(430 ~ 480 の比較的高温領域での高温焼成 + 520 ~ 600 の更なる高温領域でのポストバーク)によるサンプル2~4及び6~8のポストバーク後の酸化イリジウムの結晶化度は、80%以上であった。一方、ポストバーク無し430 焼成による電極触媒層(サンプル1)に帰属する酸化イリジウムの明瞭なピークは認められず、この試料の触媒層が非晶質の酸化イリジウムから形成されていることを確認した。ポストバーク無し480 焼成による電極触媒層(サンプル5)の結晶化度は、72%であり、非晶質酸化イリジウムが多く残存していた。また、従来品であるサンプル9は、完全に結晶化され、結晶化度は、100%であったが、結晶子径が9.1 nmと大きくなり、そのため、電気静電容量は、7.6と低い値となり、有効表面積が小さかった。

即ち、高温ポストバークによる結晶化度の変化について、430 の焼成後、更に高温ポストバークを施したことによる電極触媒層に帰属するIrO<sub>2</sub>の明瞭なピークが見られ、高温ポストバークにより触媒層の非晶質IrO<sub>2</sub>は、結晶質に転換したことが分かった。また、いずれのポストバーク温度でもピーク強度が従来品と同様で、非晶質のIrO<sub>2</sub>



は残存していないことが分かった。一方、480 焼成品は更に高温ポストベークにより、結晶化度が増加したことが分かった。しかし、520 と560 でのポストベーク後  $\text{IrO}_2$  非晶質がまだ少量で残存していることが分かった。これに対して600 のポストベーク後の  $\text{IrO}_2$  結晶化度は従来品とほぼ同等になり、完全に結晶化したことが分かった。

#### 【0034】

次に、X線回析より、結晶子径の計算を行った。その結果は表2に示した。また、表2の結晶子径に関するデータに基づき作成したグラフを図2に示した。

ポストベーク無し430 の焼成で非晶質の  $\text{IrO}_2$  を生成したので、結晶子径は「0」とした。ポストベークを施すと、非晶質  $\text{IrO}_2$  は結晶化されたが、形成した結晶の結晶子径は、従来品と比べ小さくなったことが分かった。また、ポストベーク温度と  $\text{IrO}_2$  結晶子径との依存性はほぼ見られなかった。

一方、ポストベークを施した480 焼成品において、ポストベーク温度に関わらず、形成した結晶子径は、従来品により小さくなることが分かった。即ち、ポストベークにより低温焼成で形成した触媒層の  $\text{IrO}_2$  結晶化度は上昇したが、 $\text{IrO}_2$  結晶子径の増加を抑制出来た。

#### 【0035】

表2の結晶子径に関するデータ及び図2から明らかなように、本発明の実施例(430 ~ 480 の比較的高温領域での高温焼成 + 520 ~ 600 の更なる高温領域でのポストベーク)によるサンプル2~4及び6~8のポストベーク後の酸化イリジウムの結晶子径は、9.0 nm以下であった。一方、ポストベーク無し430 焼成による電極触媒層(サンプル1)に帰属する酸化イリジウムの明瞭なピークは認められず、この試料の触媒層が非晶質の酸化イリジウムから形成されていることを確認した。ポストベーク無し480 焼成による電極触媒層(サンプル5)の結晶子径は大きく、9.3 nmであった。また、従来品であるサンプル9の酸化イリジウムの結晶子径は大きく、9.1 nmであった。

#### 【0036】

次に、430 ~ 480 の比較的高温領域での高温焼成 + 520 ~ 600 の更なる高温領域でのポストベークによる電極触媒層の有効表面積の変化を測定した。

サイクリックボルタンメトリ法で算出した電極静電容量は表2に示した。電極静電容量は、電極の有効表面積と比例し、いわゆる静電容量が高くなると有効表面積も高いと言える。表2のデータに基づき触媒層の焼成条件と静電容量との関係図は図3に示した。

表2及び図3から本発明の実施例(430 ~ 480 の比較的高温領域での高温焼成 + 520 ~ 600 の更なる高温領域でのポストベーク)によるサンプル2~4及び6~8の電極静電容量は、11.6以上と高くなることが判明した。一方、ポストベーク無し430 の焼成で形成した触媒層の  $\text{IrO}_2$  (サンプル1)は、非晶質であるので、最大の有効表面積(電気静電容量)を示した。ポストベークを実施した後、 $\text{IrO}_2$  が結晶化するため、有効表面積(電気静電容量)は、減少したが、従来品と比べると高いことが分かった。これは形成した結晶子径は従来品により小さくなったためと考える。また、ポストベーク温度の増加による電極有効表面積(電気静電容量)の減少傾向が見られた。

また、480 焼成後ポストベークした場合(サンプル5~8)に、ポストベーク温度に関わらず、有効表面積(電気静電容量)は、ほぼ同等であるが、従来品と比べると、2倍増大したことが分かった。これは  $\text{IrO}_2$  結晶子径が従来品と比べ小さく、また非晶質の  $\text{IrO}_2$  が少量で残存しているためと考えられる。また、ポストベーク温度を上昇しても電極有効表面積(電気静電容量)の変化が見られなかった。

#### 【0037】

各試料の酸素発生過電圧( $V$  vs. SSE @ 100 A/dm<sup>2</sup>)の測定を行った。結果は表2に示した。また、焼成条件と酸素発生過電圧との依存性は、図4に示した。図4のグラフの変化傾向は、図3と逆になり、電極有効表面積の増大に従い、試料の酸素発生過電圧は低下した傾向が見られた。これは電極有効表面積の増大による電流分布を分

10

20

30

40

50

散でき、実電流を下がるためと考える。

最大の有効表面積を有するポストバークなし430 焼成品は最低の酸素過電圧を示したが、ポストバークによる有効表面積を減少することによって、酸素過電圧が上昇した。480 焼成品の酸素過電圧とポストバーク温度との依存性は同様な傾向が見られた。また、これらの試料の酸素過電圧は、従来品に比べ高くなったことも分かった。これは従来品より表面積が増大したためと思われる。

表2及び図4から本発明の実施例(430 ~ 480 の比較的高温領域での高温焼成 + 520 ~ 600 の更なる高温領域でのポストバーク)によるサンプル2~4及び6~8の酸素発生過電圧は、低くなることが判明した。

【0038】

上述のように、430 ~ 480 の比較的高温領域での高温焼成 + 520 ~ 600 の更なる高温領域でのポストバークによる焼成手段で製作した電極は、従来品に比べ触媒層の $\text{IrO}_2$ 結晶は小さく、電極表面積が増大できた。これらの試料は高負荷条件下で電流分布が分散でき、実電流負荷を低下したので、触媒消耗の抑制効果が大きく、耐久性の向上も期待できると考えられる。

【実施例】

【0039】

次に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

<実施例1>

JIS I種チタン板の表面を鉄グリット(G120サイズ)にて乾式ブラスト処理を施し、次いで、沸騰濃塩酸水溶液中にて10分間酸洗処理を行い、電極金属基体の洗浄処理を行った。洗浄した電極金属基体を、蒸発源としてTi-Ta合金ターゲットを用いたアークイオンプレーティング装置にセットし、電極金属基体表面にタンタルとチタンを含有するAIP下地層コーティング被覆を行った。被覆条件は、表1の通りである。

次に、前記被覆処理済金属基体は空気循環式の電気炉中において530、180分間の熱処理を行った。

次に、四塩化イリジウム、五塩化タンタルを濃塩酸に溶解して塗布液とし、前記被覆処理済金属基体に塗布し、乾燥後、空気循環式の電気炉中にて480、15分間の熱分解被覆を行い、酸化イリジウムと酸化タンタルとの混合酸化物よりなる電極触媒層を形成した。塗布液の1回あたりの塗布厚みがイリジウム金属に換算してほぼ $3.0 \text{ g/m}^2$ になる様に前記塗布液の量を設定し、この塗布~焼成の操作を9回繰り返して、イリジウム金属換算で約 $27.0 \text{ g/m}^2$ の電極触媒層を得た。

この試料についてX線回折を行ったところ、電極触媒層に帰属する酸化イリジウムの明瞭なピークは認められたが、ピークの強度は比較例1に比べ低く、結晶質の $\text{IrO}_2$ は部分的に析出したことが分かった。

次に、前記触媒層を被覆した試料は空気循環式の電気炉中にて更に520、1時間のポストバークを行い、電解用電極を製作した。

ポストバーク後試料についてX線回折を行ったところ、電極触媒層に帰属する $\text{IrO}_2$ の明瞭なピークは見られ、ピークの強度はポストバーク前と比べ高くなったが、比較例1に比べまだ低い。このことより、高温ポストバークによる前の低温焼成の被覆工程で形成した触媒層の結晶化度が増加したが、非晶質 $\text{IrO}_2$ が部分的に残存していることが分かった。

このようにして作製した電解用電極について表3に示した2種類寿命評価試験(純硫酸溶液とゼラチン添加あり硫酸溶液の両方)を行った。結果は表4に示した。表4の比較例1(従来品)と比べると、硫酸電解寿命は1.7倍、ゼラチン電解寿命は1.1倍になったので、硫酸又は有機添加物に対する耐久性を両方共に向上したことが明らかにした。

【0041】

10

20

30

40

【表 3】

	硫酸電解	ゼラチン電解
電流密度	500 A / dm <sup>2</sup>	300 A / dm <sup>2</sup>
電解液	150 g / L 硫酸溶液	150 g / L 硫酸溶液 + 50 ppm ゼラチン
温度	60℃	
対極	Zr板	
電解寿命判断基準	初期セル電圧より1.0Vの上昇が見られた時点	

10

## 【0042】

## &lt;実施例2&gt;

空気循環式の電気炉中におけるポストバークの温度を560としたこと以外は、実施例1と同様にして、評価用電極の作製を行い、さらに同様の電解評価を行った。

ポストバーク後のX線回析を行ったところ、触媒層のIrO<sub>2</sub>の結晶化度と結晶子径は実施例1と同程度と認められた。

表4に示したように、表4の比較例1(従来品)と比べると、硫酸電解寿命は1.5倍、ゼラチン電解寿命は1.3倍になったので、硫酸又は有機添加物に対する耐久性を両方共に向上したことが明らかにした。

20

## 【0043】

## &lt;比較例1&gt;

実施例1における空気循環式の電気炉中における焼成温度、焼成時間を520、15分間に変えて熱分解被覆を行い、酸化イリジウムと酸化タンタルとの混合酸化物よりなる電極触媒層を形成した。こうして作製した電極はポストバークを実施せず、実施例1と同様のX線回析と電解評価を行った。

この試料についてX線回折を行ったところ、電極触媒層に帰属する酸化イリジウムの明瞭なピークは認められ、触媒層のIrO<sub>2</sub>が結晶質であることを確認した。

実施例1と同様の寿命評価を行った。表4に示した結果により、本発明において提案した低温焼成+高温ポストバークの触媒層の形成によって高負荷条件下での電解に対する耐久性を向上したことが明確された。

30

## 【0044】

## &lt;比較例2&gt;

ポストバークを実施しないこと以外は、実施例1と同様にして、評価用電極の製作を行い、次に実施例1と同様な電解評価を行った。

表4に示したように、ポストバークせず480焼成した電極の硫酸電解寿命とゼラチン電解寿命は比較例1の従来品と同等になり、耐久性向上効果が見られなかった。

## 【0045】

【表 4】

		焼成温度	PB温度	硫酸電解寿命 (時間)	ゼラチン電解 寿命(時間)
実施例	1	480℃	520℃	4182	1084
	2	480℃	560℃	3665	1304
比較例	1	520℃	—	2508	978
	2	480℃	—	2604	1073

40

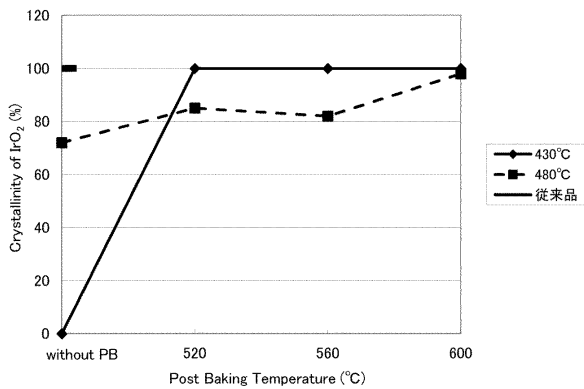
50

【産業上の利用可能性】

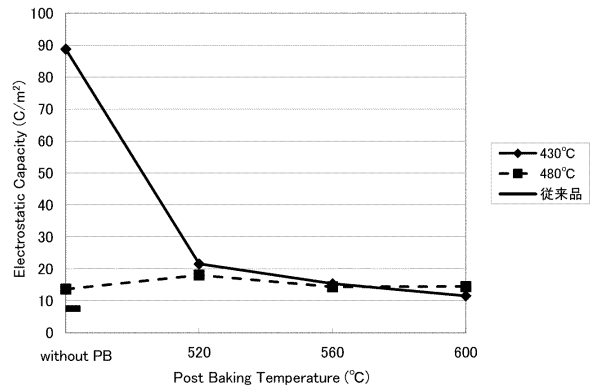
【0046】

本発明は、各種工業電解に使用される酸素発生用陽極及びその製造方法に関し、より詳細には、電解銅箔等の電解金属箔製造、アルミニウム液中給電、連続電気亜鉛メッキ鋼板製造、金属採取等の工業電解で使用される、高負荷電解条件下で優れた耐久性を有する耐高負荷用酸素発生用陽極として利用することができる。

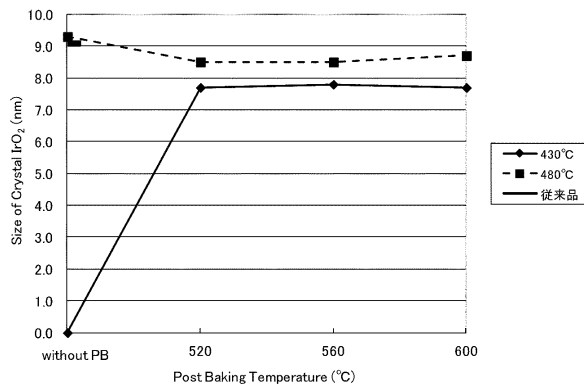
【図1】



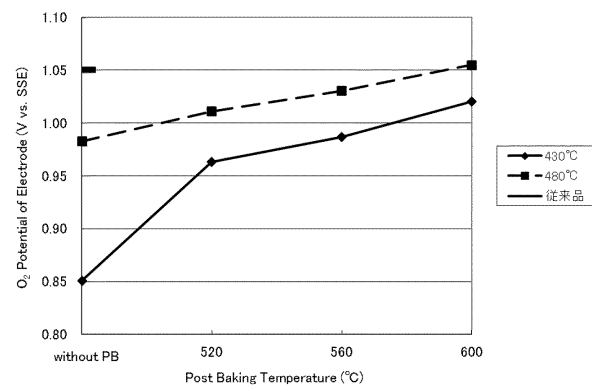
【図3】



【図2】



【図4】



## フロントページの続き

- (72)発明者 曹 翊  
神奈川県藤沢市遠藤2023番15 ペルメレック電極株式会社内
- (72)発明者 加藤 昭博  
神奈川県藤沢市遠藤2023番15 ペルメレック電極株式会社内
- (72)発明者 平尾 和宏  
神奈川県藤沢市遠藤2023番15 ペルメレック電極株式会社内
- (72)発明者 古澤 崇  
神奈川県藤沢市遠藤2023番15 ペルメレック電極株式会社内

審査官 越本 秀幸

- (56)参考文献 特表2006-515389(JP,A)  
特表2008-511755(JP,A)  
特開2009-293117(JP,A)  
特開2009-263770(JP,A)  
特表2003-503598(JP,A)  
特開2010-059446(JP,A)  
国際公開第2011/078353(WO,A1)  
欧州特許出願公開第00538955(EP,A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25B 11/04 - 11/10  
B01J 23/46