

# 電気亜鉛めっきラインにおける酸化イリジウム系 アノードの寿命に及ぼす陰極化の影響

音川 隆一\*・曾田 剛一\*・清水 宏勝\*・池田 俊幸\*<sup>2</sup>・盛満 正嗣\*<sup>3</sup>・松永 守央\*<sup>3</sup>

Effects of Cathodizing on the Durability of an IrO<sub>2</sub>-based Anode in an Electroplating Line

Ryuichi OTOGAWA, Koichi SODA, Hirokatsu SHIMIZU, Toshiyuki IKEDA, Masatsugu MORIMITSU and Morio MATSUNAGA

**Synopsis** : The effects of cathodizing on the durability of an IrO<sub>2</sub>-based anode in an electroplating line (EGL) have been investigated. A comparison of the surface morphology of the anodes after electrolysis with anodic, cathodic, and periodically reversed currents indicated that the partial anomalous deterioration of the anode outside the strip width in EGL was caused by periodic cathodizing of the anode. The lifetime of the anode during the periodically reversed electrolysis significantly depends on the cathodic current density, the frequency of the current reversal, and the ratio of the cathodic period to the anodic period,  $t_c/t_a$ . The lifetime is shortened with an increase in the cathodic current density, frequency, and  $t_c/t_a$ . The consumption rate of the catalytic layer of the anode during the periodically reversed electrolysis was compared to that during cathodic current electrolysis. The results indicated that the periodic current reversal induced a significant increase in the consumption rate even at the same cathodic current density. The difference in the deterioration modes of the catalytic layers during the cathodic and periodically reversed electrolysis is also discussed.

**Key words** : IrO<sub>2</sub>-based anodes; partial anomalous deterioration; periodic cathodizing; electroplating line; surface morphology.

## 1. 緒言

鋼板への電気亜鉛めっきでは、不溶性アノードとして鉛系合金が広く用いられてきた。この種の電極は酸素過電圧が高いこと、めっき液中に溶解した鉛による弊害等問題が多く、めっき品質の向上や高電流密度電解への対応を目指して、鉛合金製アノードに替わる新しい不溶性電極の開発が期待されている。その中でも開発の中心となっているのは、チタン基体上を酸化イリジウムを主成分とする酸化物で被覆した不溶性アノードである<sup>1,2)</sup>。酸化イリジウム系アノードは、様々な改良を加えることにより、実用電解条件で使用しても、1年以上の長寿命を有するものが開発されつつある<sup>3,4)</sup>。

しかし、実際に電気亜鉛めっきラインでこのアノードを使用すると、カソードである鋼板の板幅やアノードとカソードの配置などによって、酸化イリジウム系の触媒層が部分的に著しく消耗する場合がある。Fig. 1は、めっきラインでこのような現象が観察されたアノードについて、触媒層の消耗が著しい部分(右側)とそうでない部分(左側)の境界領域を示した写真の一例である。Fig. 1中に示したように、このような触媒層の消耗が著しい部分の位置は、電気亜鉛めっきラインにおける鋼板の端部にほぼ対応する。実際のめっきラインでは、使用される鋼板の板幅がニ

ーズに応じて頻繁に変更されるため、めっき槽内に配設されたアノードの板幅は、常に鋼板よりも広く設定されている。したがって、めっきラインでは、アノードに鋼板の幅からはずれた部分が存在し、このような部分でFig. 1のような劣化が観察されることがわかっている。

アノードの劣化は鋼板の幅からはずれた部分に集中するため、アノードの両端部と中央部では、その劣化の程度が著しく異なっている。Fig. 2は、電気亜鉛めっきラインで実際に使用した酸化イリジウム系アノードについて、電解時間に伴うアノードの中央部と端部の触媒消費量を比較したものである。中央部に比べて端部における触媒層の消耗が、非常に速いことがわかる。特に、電解初期には中央部で触媒層の消耗が殆ど起こらないのに対して、端部では激しく消耗している。

このようなアノードの端部における触媒層の異常な消耗は、アノードの一部が陰極化することに起因すると考えられる。アノードの陰極化については、既に有限要素法を用いた一次電流分布の解析から、鋼板の両側に配置された2つのアノードの間に電位差が存在する場合には、カソードとアノードとの電位差が小さい方のアノードの端部が陰極化することを示唆した<sup>5)</sup>。そこで本報では、このような陰極化が酸化イリジウム系アノードに及ぼす影響を調べるとともに、その劣化機構について検討した。

平成10年6月5日受付 平成10年7月24日受理 (Received on June 5, 1998; Accepted on July 24, 1998)

\* ダイソー (株) ファインケミカル部 (Fine Chemicals Dept., Daiso Co., Ltd., 9, Otakasu-cho Amagasaki 660-0842)

\*<sup>2</sup> ダイソー (株) 本社 (Head Office, Daiso Co., Ltd.)

\*<sup>3</sup> 九州工業大学 (Kyushu Institute of Technology)

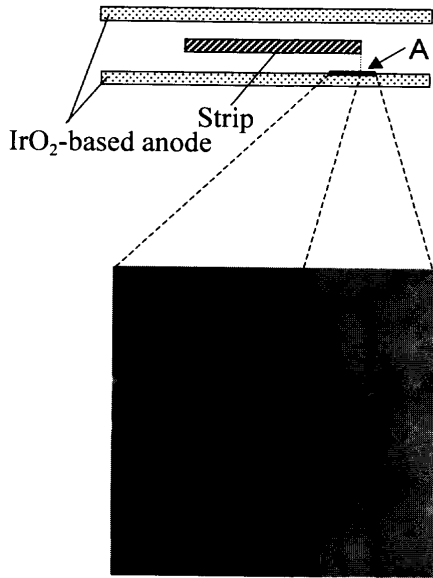


Fig. 1. Cross-sectional view of an electrogalvanizing line (top) and photograph of the surface of an IrO<sub>2</sub>-based anode (bottom, top view of section A).

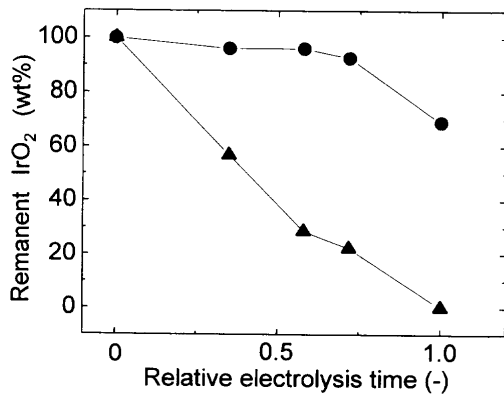


Fig. 2. Variations in the amount of IrO<sub>2</sub> remaining at the different parts of an IrO<sub>2</sub>-based anode during electrolysis in a commercial EGL: (●) center and (▲) edge of the anode.

## 2. 実験方法

実験に用いた酸化イリジウム系電極は以下の方法により作製した。まず、基板と触媒層との密着性を高めるため、チタン板を90°C、10 vol% シュウ酸で1時間エッチングした。次に、濃塩酸とブタノールを混合した溶液に塩化イリジウム酸と五塩化タンタルを溶解し、これをチタン板に塗布した。その後、100°Cで10分間乾燥してから500°Cで1~2時間熱分解した。上記の塗布・乾燥・熱分解を10回繰り返して試験極とした。このようにして準備した試験極を、20°Cの100 g dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液 (pH=0.94, 硫酸により調整) 中で電解した。電解は、アノード電流もしくはカソード電流のみの定電流法、またはFig. 3に示したようなアノード電流とカソード電流を交互に印加するPR波により行った。尚、対極には白金板を使用した。電解に伴う両極間の電圧を測定し、アノード電解時の電解電圧が初期値か

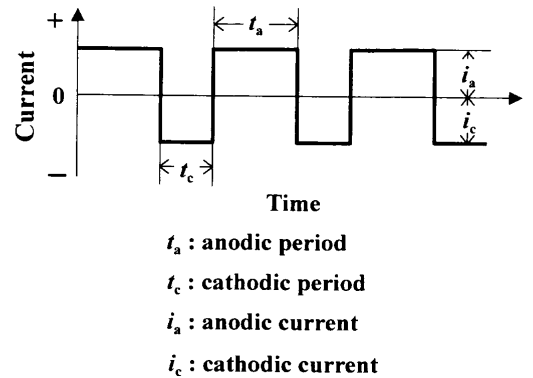


Fig. 3. Schematic drawing of the current form for periodically reversed electrolysis.

ら5V増加するまでの電解時間を電極寿命として評価した。また、高分解能SEMによる電極表面形態の観察により陰極化に伴う試験極の劣化原因を検討した。さらに、電気亜鉛めっきラインで実際に使用し、陰分極劣化した電極の表面形態との比較も行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 陰極化による触媒層の形態変化

電気亜鉛めっきライン (実機) で使用されたアノードの端部のうち、陰極化により劣化した部分のSEM像をFig. 4aに示した。Fig. 4bに示した電解前の表面形態と比較すると、表面に存在していた多数のクラックや結晶質のIrO<sub>2</sub>微粒子が消失するとともに、平坦部が局部的に脱落していることがわかる。

電気亜鉛めっきラインで起こっている陰極化に伴う劣化機構を解明するには、アノード電解、カソード電解および分極が周期的に逆転する場合のそれぞれについて、表面形態の変化を比較する必要がある。そこで、これらの3つの電解条件における酸化イリジウム系アノードの表面形態の変化を調べた。

Fig. 4bのような表面形態のアノードを用いて、ラボ試験装置および実機で長時間アノード電解を続けると、Fig. 5aおよびFig. 5bに示したように、電極の平坦部の一部が剥離することがわかった。一方、カソード電解のみを続けた場合の表面形態の変化は、これらと全く異なっていた。ラボ試験装置により、一定時間カソード電解を続けた後の典型的な電極の表面形態をFig. 5cに示した。アノード電解のみを続けた場合と異なり、平坦部が消失し、ほとんどのクラックが不明瞭となっている。また、EPMAによる組成分析から、Fig. 5cにおいて残存している突起部は、IrO<sub>2</sub>微粒子の集合体であることも判明した。すなわち、カソード電解のみを続けると、Fig. 4bに見られる酸化タンタルと酸化イリジウムから形成されている平坦部が、選択的に消耗すると考えられる。

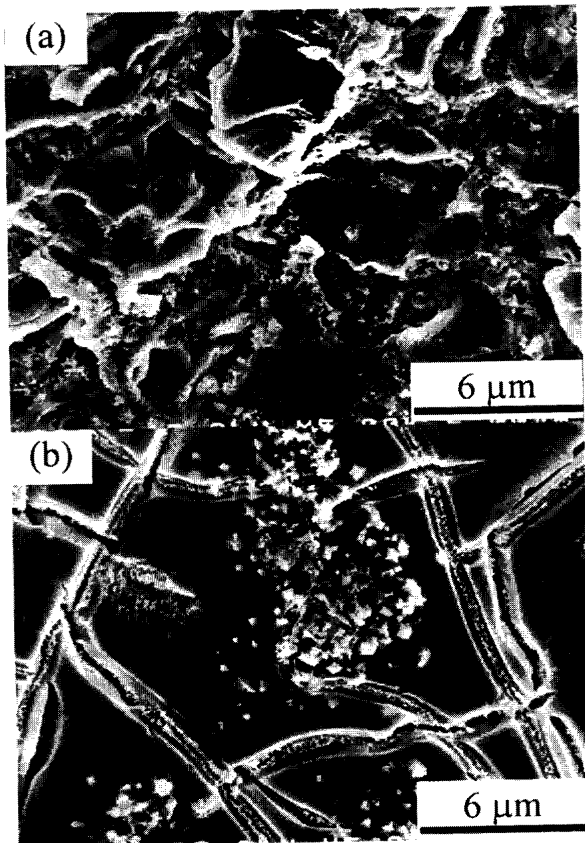


Fig. 4. Surface morphologies of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  coated titanium electrodes: (a) edge part of the electrode after electrolysis for 3500 h in a commercial EGL and (b) before use.

周期的に分極を逆転させて劣化した電極の表面形態は、連続的なアノード電解やカソード電解のいずれとも異なっていた。Fig. 5dに、ラボ試験装置で周期的に逆電解した電極の劣化部分の典型的な表面形態を示した。このSEM像は、周期的に逆電解を行うと、電解前の表面に存在していた多数のクラックや結晶質の $\text{IrO}_2$ 微粒子が消失するとともに、平坦部の脱落が著しいことを示唆している。特に注目すべき点は、カソード電解のみを続けた場合ではなく、周期的に逆電解した電極の表面形態が、Fig. 4aに示した実機で劣化した電極の表面形態に類似していることである。換言すれば、実機における陰極化は、連続した陰分極だけではなく、周期的に陰分極が生じる場合を考慮する必要があると考えられる。そこで、PR波を用いて、周期的な陰極化が酸化イリジウム系アノードの劣化に及ぼす影響を検討した。

### 3・2 PR電解による触媒層の劣化の解析

陰極化によって生じるカソード電流の影響について調べた。アノード電流密度を $100 \text{ A dm}^{-2}$ 、アノードパルス時間60 s、カソードパルス時間60 sとし、カソードパルス波の電流密度を変化させたときのセル電圧の経時変化をFig. 6に示した。なお、カソード電流密度は $-30 \text{ A dm}^{-2} \sim -100 \text{ A dm}^{-2}$ で、この値は実際の亜鉛めっきラインにおけるアノード間電位差によるものとしては非現実的ではあるが、促進試験的にこのようなカソード電流密度で検討した。カソード電流密度が $-30 \text{ A dm}^{-2}$ では、8時

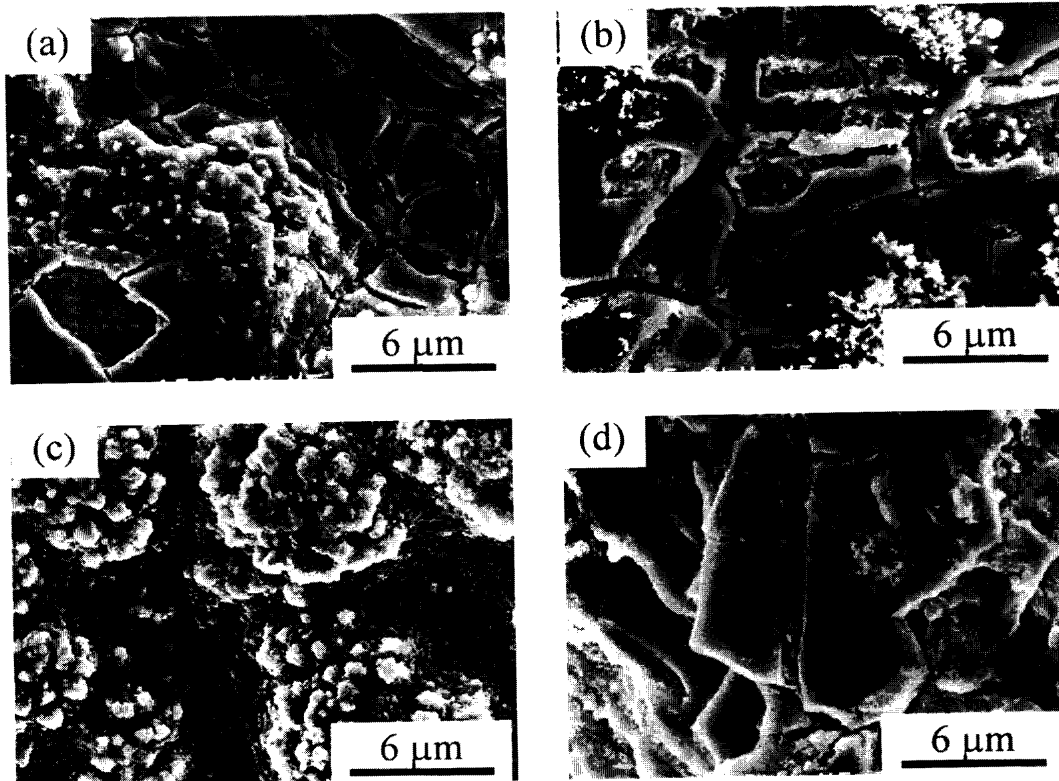


Fig. 5. Surface morphologies of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  coated titanium electrodes (a) after anodic electrolysis at  $300 \text{ A dm}^{-2}$  for 2340 h, (b) after electrolysis for 3500 h in a commercial EGL (the center part), (c) after cathodic electrolysis at  $-5 \text{ A dm}^{-2}$  for 1032 h, and (d) after PR electrolysis ( $i_a = 200 \text{ A dm}^{-2}$ ,  $i_c = -5 \text{ A dm}^{-2}$ ,  $t_u = t_c = 600 \text{ s}$ ) for 1248 h.

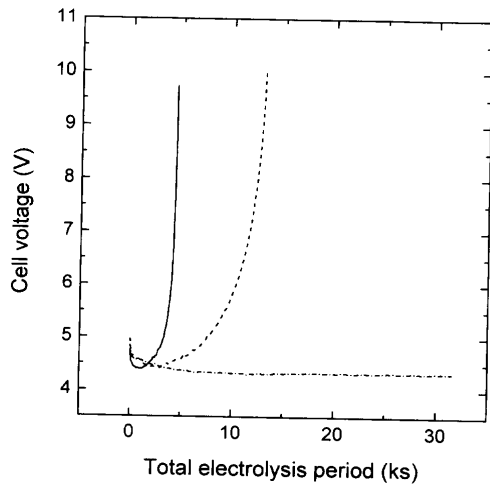


Fig. 6. Effects of cathodic current density on cell voltage during PR electrolysis: cathodic current density (—)  $-100 \text{ A dm}^{-2}$ , (---)  $-50 \text{ A dm}^{-2}$ , and (-·-)  $-30 \text{ A dm}^{-2}$ ; Anodic current density  $100 \text{ A dm}^{-2}$ ; anodic period 60 s; cathodic periods 60 s.

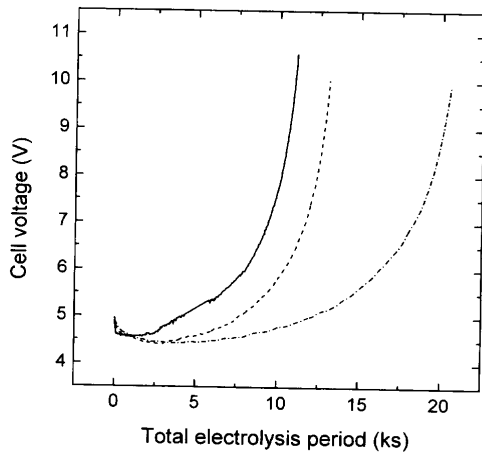


Fig. 7. Effects of  $(t_a + t_c)$  on cell voltage during PR electrolysis:  $t_a + t_c$ , (—) 40 s, (---) 120 s, and (-·-) 360 s; anodic current density  $100 \text{ A dm}^{-2}$ ; cathodic current density  $-50 \text{ A dm}^{-2}$ ;  $t_a = t_c$ .

間以上電解してもセル電圧はほとんど変化しないのに対して、 $-50 \text{ A dm}^{-2}$ 以上のカソードパルス波を印加すると、短時間のうちにセル電圧が上昇し、アノードの寿命が著しく短くなる。また、このようなアノードの劣化は、カソード電流密度が高くなるにつれて著しくなる。

カソードパルス波の電流密度が  $-50 \text{ A dm}^{-2}$  と  $-30 \text{ A dm}^{-2}$  の場合で、顕著な差が現れた理由は単純ではない。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を使用したことを考えると、どちらの電流密度においても、カソード分極時には水素発生反応が生じている。したがって、カソード電流密度の違いによる劣化速度の変化は、電極反応の種類によるものではなく、陰分極時の水素ガスの発生速度を含めた速度論的な因子などに起因すると考えられる。

次に、アノードパルス時間とカソードパルス時間を同じにして、パルス周期の影響を検討した。Fig. 7に示したように、パルス周期( $t_a + t_c$ )が短くなると、すなわち極性を反

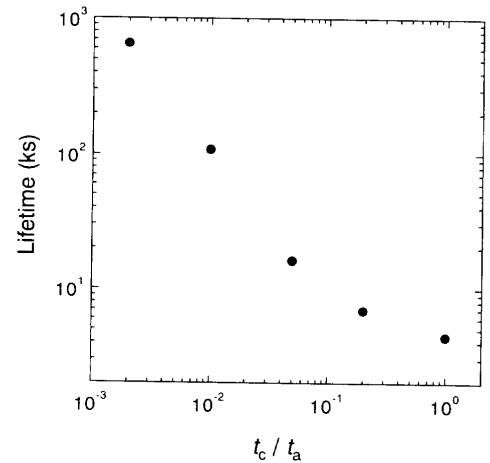


Fig. 8. Effects of  $t_c/t_a$  on the lifetime of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated titanium electrodes for PR electrolysis: anodic current density  $100 \text{ A dm}^{-2}$ ; cathodic current density  $-100 \text{ A dm}^{-2}$ ; anodic period 60 s.

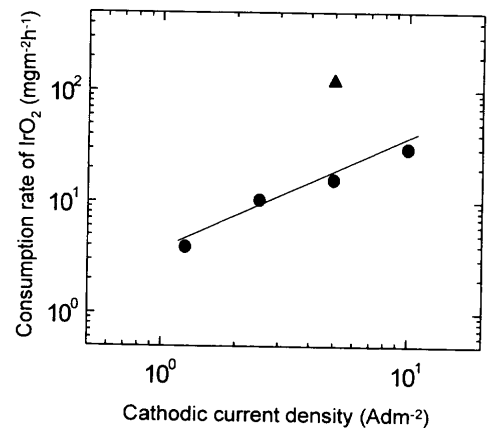


Fig. 9. Relations between the cathodic current density and consumption rate of IrO<sub>2</sub> for (●) cathodic and (▲) PR electrolysis ( $i_a = 200 \text{ A dm}^{-2}$ ,  $i_c = -5 \text{ A dm}^{-2}$ ,  $t_a = t_c = 600 \text{ s}$ ).

転する回数が多くなるほど、アノードの全電解時間を指標にした寿命は短くなった。しかし、極性を反転する回数で寿命を評価すると、パルス周期が長い場合の方が、寿命が短いといえる。したがって、カソードパルスの電流密度が同じ場合には、カソードパルスの電解時間と極性を反転する回数の両方が、電極の寿命に影響していると考えられる。

アノードパルス時間とカソードパルス時間の比( $t_c/t_a$ )を変えた場合の電極寿命の変化をFig. 8に示した。この図にはアノードパルス時間が60sの結果を示したが、カソードパルス時間 $t_c$ が長くなるほど、寿命が短くなる傾向が見られた。アノードパルス時間とカソードパルス時間が等しい場合には、Fig. 7に示したように、極性を反転する回数が劣化に影響する。しかし、アノードパルス時間を一定にした場合には、極性の反転回数が劣化を助長する影響は小さく、カソード電流の印加時間が寿命を決定する主たる因子であると考えられる。

Fig. 9に、カソード電解およびPR電解におけるカソード

電流密度と触媒層の消耗速度の関係を示した。カソード電解のみの場合、触媒層の消耗速度は電流密度とほぼ比例関係にあり、電流密度の増加が触媒層の消耗を促進することがわかる。これに対して、PR電解については1点のみの比較ではあるが、カソード電解に比べて触媒層の消耗速度が極めて大きい。この結果は、Fig. 5cおよびFig. 5dに示した電解後における電極表面の違いとも良く一致している。すなわち、カソード電解では、触媒層の消耗は電極の最表面から内部に向かって徐々に進行するが、PR電解のようにアノードの陰極化が周期的に起こる場合、複数回の塗布・焼成によって形成された触媒層が、部分的にかつある程度の塊で剥離していくものと推察される。周期的な陰極化に伴って生じるこのような触媒層の特異な劣化機構については、今後さらに詳細に検討する必要がある、酸化イリジウム系不溶性アノードの今後の開発における重要な検討課題の一つと言える。

#### 4. 結言

酸化イリジウム系不溶性アノードを電気亜鉛めっきラインで使用した場合に起こる異常な劣化の原因が、アノード上での部分的な陰極化、特に周期的に起こる陰極化であることを明らかにした。実際のめっきラインでは、このよう

な陰極化を防止するための手段としてエッジマスクが使用され、これによってアノードの陰極化をある程度防止することは可能である。その一方で、めっきラインで用いられる不溶性アノードに対しては、本来の用途である酸素発生用電極としての触媒特性や寿命特性だけでなく、本稿で述べたような周期的な陰極化に対して高い耐久性を有する電極の開発が望まれる。周期的な陰極化に伴う触媒層の劣化を防止するためには、触媒層の組成および構造の両面から改良が必要であると考えられるが、様々な検討の結果、陰極化への対応策も開発されつつある。このように、実際のめっきラインで生じる問題に対応した新たな機能性を付与することによって、酸化イリジウム系不溶性アノードを用いるめっきラインの安定操業や効率化に貢献できると考えている。

#### 文 献

- 1) R. Otogawa, K. Soda, S. Yamauchi, Y. Nagatoishi, M. Morimitsu and M. Matsunaga: *Denki Kagaku*, **65** (1997), 987.
- 2) R. Otogawa, M. Morimitsu and M. Matsunaga: *Electrochim. Acta*, in press.
- 3) 音川隆一, 松永守央: *材料とプロセス*, **9** (1996), 1247.
- 4) Y. Suemitsu: *Proc. of Galvatech '95 Conf.*, ISS, Warrendale, (1995), 3.
- 5) M. Morimitsu, H. Meng, T. Kume, M. Matsunaga and R. Otogawa: *Denki Kagaku*, **65** (1997), 1110.