



## 反応性スパッタで作製した Pb 酸化物および Ru 酸化物の酸素過電圧\*

田口正美<sup>1</sup> 高橋弘樹<sup>2</sup> 高橋知也<sup>3</sup>

### Oxygen Evolution Overpotentials of Lead Oxide and Ruthenium Oxide prepared by Reactive Sputtering

by Masami TAGUCHI<sup>a\*</sup>, Hiroki TAKAHASHI<sup>a</sup> and Tomoya TAKAHASHI<sup>a</sup>

a. Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuen-machi, Akita 010-8502 Japan (\*Corresponding author, E-mail: taguchi@ipc.akita-u.ac.jp)

The Pb oxide and Ru oxide films with various compositions were prepared by reactive sputtering using mixed gas of Ar and O<sub>2</sub>, and those anodic polarization properties were investigated in a 150 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 303–333 K. When O<sub>2</sub> amount of the Ar-O<sub>2</sub> mixed gas was 25 vol.% or more, the product thin films were identified as mixed phase of α-PbO<sub>2</sub> and β-PbO<sub>2</sub> for the reactive sputtering of Pb target. On the other hand, the products were single phase of RuO<sub>2</sub> for the reactive sputtering of Ru target at the same O<sub>2</sub> amount of the mixed gas. The anode potential of the metallic Pb thin film was equal to that of the PbO<sub>2</sub> thin film at the current density of 10 mA cm<sup>-2</sup> or more. So, it can be judged that the surface of the Pb-based alloy anode was covered with the PbO<sub>2</sub> at 60 mA cm<sup>-2</sup>, which is a typical current density during the operation of zinc electrowinning, and the oxygen evolution overpotential of the PbO<sub>2</sub> determined the bath voltage of the electrowinning. Moreover, the anodic polarization measurement showed that the anode potential of the RuO<sub>2</sub> at 60 mA cm<sup>-2</sup> was about 560 mV lower than that of the PbO<sub>2</sub>. Therefore, the remarkable decrease of the anode potential for the Pb-based powder rolling anode, in which the RuO<sub>2</sub> powders were dispersed in the Pb substrate, was probably due to an extremely low oxygen evolution overpotential of the RuO<sub>2</sub> in itself.

**KEY WORDS:** Oxygen Evolution Overpotential, Lead Oxide, Ruthenium Oxide, Reactive Sputtering, Insoluble Anode, Zinc Electrowinning

#### 1. 緒言

湿式 Zn 製錬は多量の電力を必要とする産業であるが、我が国の産業用電力料金は他の先進諸国に比較してかなり高額である。そのため、湿式 Zn 製錬の国際的競争力を維持、改善するには、消費電力を低く抑えて生産コストを削減する必要がある。中でも最終工程の電解採取に要する電力を削減することがきわめて重要である。ここで、電解採取工程での電力削減には、槽電圧、特にアノードの酸素過電圧を低減させることが有効であると考えられる。そのため、Pb 基不溶性アノードの酸素過電圧低減に関する研究が重要視されている。

Pb 基不溶性アノードの酸素発生反応に関しては、酸素過電圧に及ぼす Ag 等の合金元素の影響を中心として、以前から多くの研究<sup>1-3)</sup>がなされている。また、Pb 基以外の省電力の不溶性アノードとして、例えば、ルテニウム-チタン複合酸化物被覆チタン電極 (MSA<sup>®</sup>)<sup>4)</sup> や Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-IrO<sub>2</sub> 電極<sup>5)</sup> が開発されており、酸素過電圧の低減に有効なことが確認されている。一方、Pb 基電極に関する研究は、鉛蓄電池の電極活物質に関する分野においても重要なことから、電解過程における Pb 酸化物の生成と酸素発生反応に関連する論文<sup>6-8)</sup> が多数報告されている。Pavlov ら<sup>9, 10)</sup> は

生成 PbO<sub>2</sub> 層が酸素発生反応ならびに酸素過電圧に及ぼす影響を調査し、PbO<sub>2</sub> 層と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液の界面に生成する水和酸化物層のネットワークと、その内部で進行する酸素発生反応の素過程について考察している。また、Pb 基アノードの電解後の表層観察から、酸素過電圧が低いアノードにおいては PbO<sub>2</sub> が優勢になる傾向を見出した。しかしながら、Pb 酸化物の組成や化合物相と酸素過電圧の関係については、十分に解明されているとは言い難い。

一方、筆者らの研究グループでは、Pb 基不溶性アノードの性能の改善を目指して「粉末圧延法」という新たな製造方法を開発した。この方法で作製した Pb 基アノードでは、従来の鑄造圧延法で作製したアノードに比較して耐クリープ性が大幅に改善された<sup>11)</sup>。さらに、この製造法では、出発材料として粉末を使用することから、従来の鑄造圧延法では困難であった粉末触媒の Pb 基地中への混入が可能となった。そこで、幾つかの酸化物触媒を Pb 基地中に分散させた Pb 基不溶性アノードを製造して電解試験を行った。その結果、Pb-RuO<sub>2</sub> 粉末圧延アノードにおいて著しいアノード電位の低下を確認できた。すなわち、Pb-0.70 ~ 1.50 mass%RuO<sub>2</sub> アノードの電極電位が、純 Pb アノードに比して 300 ~ 350 mV 低下することを明らかにした<sup>12, 13)</sup>。しかしながら、電解過程で生成する Pb 酸化物と粉末圧延法で予め混入させた Ru 酸化物の酸素過電圧の相違など、Pb-RuO<sub>2</sub> 粉末圧延アノードにおいても幾つかの解明すべき点が残っている。

そこで、本研究では、反応性スパッタによって各種組成 Pb 酸化物薄膜および Ru 酸化物薄膜を作製し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中でのアノード分極測定から、RuO<sub>2</sub> 粉末を分散させた Pb 基粉末圧延アノードにおける著しい酸素過電圧低下の原因を検討することにした。

\*2015 年 10 月 19 日受付 2016 年 1 月 29 日受理

1. 正会員 秋田大学大学院 工学資源学研究所 教授

2. 秋田大学大学院 工学資源学研究所 助教

3. 秋田大学大学院 工学資源学研究所 技術職員

[ 著者連絡先 ] E-mail: taguchi@ipc.akita-u.ac.jp ( 秋田大・田口 )

キーワード: 酸素過電圧, Pb 酸化物, Ru 酸化物, 反応性スパッタ, 不溶性アノード, Zn 電解採取

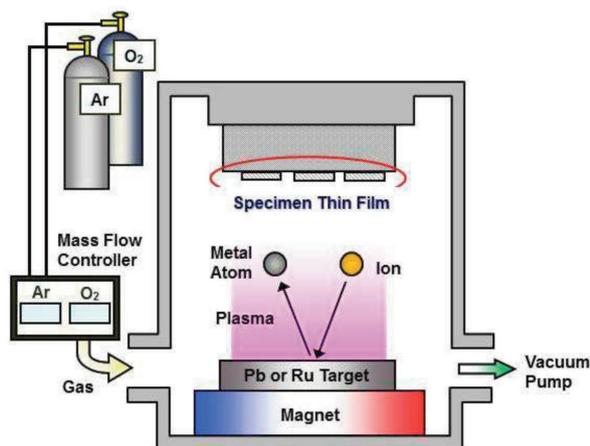


Fig.1 High-frequency magnetron apparatus for reactive sputtering.

すなわち、Pb 酸化物薄膜の組成ならびに化合物相を EPMA および XRD による分析で明らかにした。そして、酸性溶液中でのアノード分極曲線から酸素過電圧を評価し、Pb 酸化物薄膜の組成および化合物相と酸素過電圧の関係を考察した。さらに、反応性スパッタで作製した Ru 酸化物薄膜についても同様の実験を行い、先の Pb 酸化物薄膜の結果と比較することで、Pb 基底中に RuO<sub>2</sub> 粉末を分散させた Pb 基粉末圧延アノードの酸素過電圧低下の原因を検討した。

## 2. 実験方法

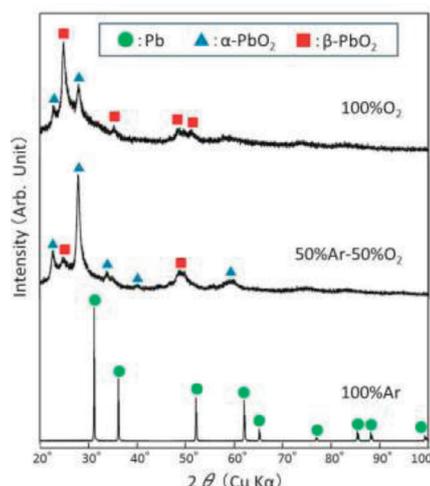
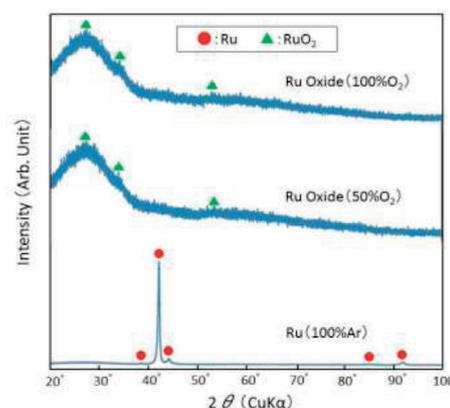
### 2.1 反応性スパッタによる Pb 酸化物薄膜および Ru 酸化物薄膜の作製

Fig. 1 には、反応性スパッタに用いた高周波マグネトロンスパッタ装置 (JEOL, JEC-SP360R) を示す。Pb 酸化物薄膜の場合には、ターゲットに純 Pb 円板 (純度 99.99 mass%, 直径 75.0 mm, 厚さ 1.0 mm) を、Ru 酸化物薄膜の場合には、純 Ru 円板 (純度 99.99 mass%, 直径 75.0 mm, 厚さ 1.0 mm) を使用した。基板には Ti 箔 (純度 99.5 mass%, 厚さ 0.05 mm) あるいはスライドガラス (MATSUNAMI, S2111) を用いた。基板は、所定の形状に切断した後、超音波洗浄器を用いてアセトン中で洗浄した。基板を取り付けた試料ホルダーをチャンバー内に設置し、約 72 ks かけて真空排気した。さらに、スパッタの約 3.6 ks 前に液体窒素を注入し、真空度を上昇させた。チャンバー内の真空度が  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下に達したところで、マスフローコントローラーにより流量  $6.0 \text{ ml min}^{-1}$  に調整した反応性ガスを導入した。反応性ガスには、酸素濃度の異なる 100 vol.%Ar, 25 vol.%O<sub>2</sub>-75 vol.%Ar, 50 vol.%O<sub>2</sub>-50 vol.%Ar, 75 vol.%O<sub>2</sub>-25 vol.%Ar および 100 vol.%O<sub>2</sub> の 5 種類を用いた。真空チャンバー内の全圧を 2.0 Pa 一定とし、出力 100 W でプラズマを発生させた。その後、600 s プレスパッタを実施した後、3.0 ks の本スパッタを行ない、基板上に試料薄膜を析出させた。

反応性スパッタにより作製した Pb 酸化物薄膜および Ru 酸化物薄膜の表面形態と化学組成を、波長分散型 X 線分光器付き EPMA (JEOL, JSM-5900LV) ならびに蛍光 X 線分光装置 (SHIMADZU, XRF-1700) によって分析した。さらに、化合物相を同定するために、X 線回析装置 (JEOL, JDX3530) による分析を行った。X 線光源には Cu 管球を用い、管電圧は 45 kV、管電流は 200 mA、測定範囲は  $2\theta = 20 \sim 100^\circ$  とした。

### 2.2 アノード分極測定

Ti 基板上に作製した Pb 酸化物薄膜あるいは Ru 酸化物薄膜を試料電極に加工して、アノード分極測定を実施した。すなわち、

Fig.2 XRD patterns of various Pb-based thin films prepared by reactive sputtering using mixed gas of Ar and O<sub>2</sub>.Fig.3 XRD patterns of various Ru-based thin films prepared by reactive sputtering using mixed gas of Ar and O<sub>2</sub>.

試料薄膜を析出させた Ti 基板の裏面にエポキシ樹脂を塗布した後、 $15.0 \times 15.0 = 225.0 \text{ mm}^2$  の反応面を残してシリコン樹脂で覆い、試料電極とした。アノード分極測定では、ポテンショガルバノスタット (北斗電工, HZ-3000) を用い、 $0 \sim 100 \text{ mA cm}^{-2}$  の範囲で電流密度を連続的に上昇させ、アノード電位を計測した。電解液は  $150 \text{ g L}^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液であり、測定温度は 303, 313, 323 および 333 K に変化させた。対極には Pt 電極 (面積:  $15 \times 15 \times 2 = 450 \text{ mm}^2$ ) を、参照電極には Ag/AgCl 電極 (内部液:  $3.33 \text{ mol L}^{-1}$  KCl) を用いた。なお、参照電極は塩橋を介して電解槽の外側に配置し、恒温水槽によって電解槽と同一温度に保持した。また、Ag/AgCl 電極の温度  $T$  (°C) における標準水素電極に対する電位  $E$  (mV vs. NHE) は  $E = 206 - 0.7(T - 25)$  [ $0 \sim 60^\circ\text{C}$ ] で示されることから<sup>14)</sup>、計測したアノード電位は標準水素電極に対する電位 (V vs. NHE) に換算して表示した。そして、得られたアノード分極曲線のターフェルプロットならびにアレニウスプロットから、Pb 酸化物薄膜あるいは Ru 酸化物薄膜での酸素発生の反応特性を解析した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 Pb 酸化物薄膜および Ru 酸化物薄膜の組成と化合物相

Fig. 2 には、反応性ガスを 100 vol.%Ar, 50 vol.%Ar-50 vol.%O<sub>2</sub> および 100 vol.%O<sub>2</sub> として作製した Pb 酸化物薄膜の XRD パターンを示す。100 vol.%Ar で作製した薄膜は、立方晶系の金属 Pb と

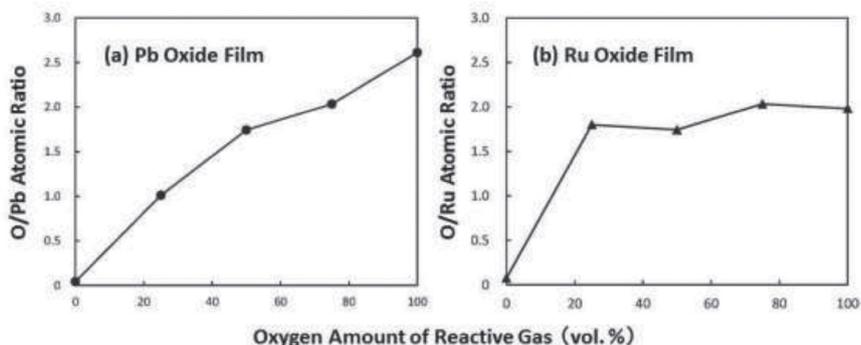


Fig.4 Relationship between oxygen amount of reactive gas and (a) O/Pb atomic ratio of Pb oxide thin film or (b) O/Ru atomic ratio of Ru oxide thin film prepared by reactive sputtering.

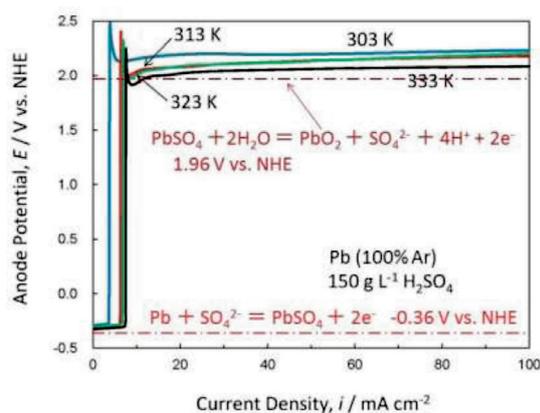


Fig.5 Anodic polarization curves of Pb thin film prepared by reactive sputtering using 100 vol.% Ar at various temperatures.

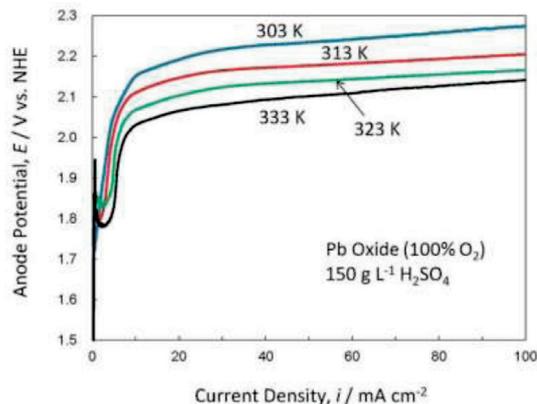


Fig.6 Anodic polarization curves of Pb oxide thin film prepared by reactive sputtering using 100 vol.% O<sub>2</sub> at various temperatures.

同定された。50 vol.%Ar-50 vol.%O<sub>2</sub>ならびに 100 vol.%O<sub>2</sub> で作製した薄膜は、両者とも斜方晶系の α-PbO<sub>2</sub> と正方晶系の β-PbO<sub>2</sub> の混合相であることが判明した。しかし、50 vol.%Ar-50 vol.%O<sub>2</sub> では α-PbO<sub>2</sub> の回折ピークが優勢であるのに対し、100 vol.%O<sub>2</sub> では β-PbO<sub>2</sub> の回折ピークがより明瞭になるという相違が示された。

同様に、Fig. 3 には、反応性ガスを 100 vol.%Ar, 50 vol.%Ar-50 vol.%O<sub>2</sub> および 100 vol.%O<sub>2</sub> として作製した Ru 酸化物薄膜の XRD パターンを示す。100 vol.%Ar で作製した薄膜は結晶性の高い六方晶系の金属 Ru となった。また、反応性ガスを 50 vol.%Ar-50 vol.%O<sub>2</sub> あるいは 100 vol.%O<sub>2</sub> にした場合には、正方晶系 RuO<sub>2</sub> が生成した。しかし、ピーク波形がブロードなことから、これらの Ru 酸化物薄膜は結晶性に乏しいと判断された。

Fig. 4 には、反応性スパッタで作製した (a) Pb 酸化物薄膜の O/Pb 原子比ならびに (b) Ru 酸化物薄膜の O/Ru 原子比に及ぼす反応ガス中の酸素濃度の影響を示す。(a) Pb 酸化物薄膜中の O/Pb 原子比は、反応ガス中の酸素濃度の上昇に伴って連続的に増大した。すなわち、100 vol.%Ar で作製した薄膜では、平均で 89 at.%Pb, 11 at.% O, O/Pb 原子比 = 0.12 となり、金属 Pb に近い組成であった。これに対し、50 vol.%Ar-50 vol.%O<sub>2</sub> および 100 vol.%O<sub>2</sub> で作製した薄膜の組成は、それぞれ 36 at.%Pb, 64 at.% O, O/Pb 原子比 = 1.8 および 28 at.% Pb, 72 at.% O, O/Pb 原子比 = 2.5 となった。したがって、100 vol.%O<sub>2</sub> で作製した Pb 酸化物薄膜は、PbO<sub>2</sub> の化学量論組成よりも多くの酸素を含有していると判断された。一方、(b) Ru 酸化物薄膜中の O/Ru 原子比は、反応ガス中の酸素濃度 25 vol.% において十分に高い値を示した。すなわち、100 vol.%Ar で作製した薄膜は平均で 93 at.% Ru, 7 at.% O, O/Ru 原子比 = 0.08 であったが、75 vol.%Ar-25 vol.%O<sub>2</sub> で作製した薄膜では 36 at.% Ru, 64 at.% O, O/Ru 原子比 = 1.8 に急増した。

しかしながら、反応ガス中の酸素濃度をそれ以上に増大させても、Ru 酸化物薄膜中の O/Ru 原子比の上昇はわずかであり、100 vol.%O<sub>2</sub> で作製した Ru 酸化物薄膜の組成は、34 at.% Ru, 66 at.% O, O/Ru 原子比 = 1.9 にとどまった。

3・2 Pb 薄膜および各種組成 Pb 酸化物薄膜のアノード分極特性

反応性スパッタで作製した Pb 薄膜および各種組成 Pb 酸化物薄膜を試料電極として、アノード分極測定を行った。Fig. 5 には、100 vol.%Ar 中で作製した Pb 薄膜のアノード分極曲線を示す。電解液は 150 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液であり、測定温度を 303, 313, 323 および 333 K に変化させた。全ての測定温度において、アノード電位は、0 ~ 7 mA cm<sup>-2</sup> の低電流密度では -0.3 V vs. NHE 程度であったが、それ以上の電流密度では急激に上昇して 2.0 ~ 2.2 V vs. NHE に達した。前者は式 (1) で示す Pb/PbSO<sub>4</sub> の平衡電位に、後者は式 (2) で示す PbSO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> の平衡電位に近い値を示す<sup>15)</sup>。

$$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e^-$$

$$E = -0.360 + 0.0295p(SO_4^{2-}) \text{ V vs. SHE} \dots\dots\dots (1)$$

$$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$$

$$E = 1.961 - 0.1182pH - 0.0295p(SO_4^{2-}) \text{ V vs. SHE} \dots\dots\dots (2)$$

そのため、100 vol.%Ar 中で作製した Pb 薄膜表面では、電解液に浸漬した直後に PbSO<sub>4</sub> が生成するとともに、0 ~ 7 mA cm<sup>-2</sup> の低電流密度で Pb → PbSO<sub>4</sub> の電解酸化が急激に進行したと解釈できる。さらに、10 mA cm<sup>-2</sup> よりも高い電流密度においては、PbSO<sub>4</sub> → PbO<sub>2</sub> の酸化反応が生起したと判断できる。また、測定温度が 303 K から 333 K へ上昇するほどアノード電位が低下する傾向が認められた。この傾向は、後述するように、電極表面での酸素発生反応が高温ほど進行し易くなり、酸素過電圧が低下したことに関連すると推察できる。

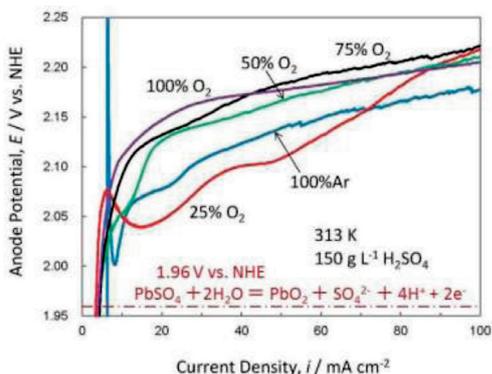


Fig.7 Anodic polarization curves of various Pb-based thin films prepared by reactive sputtering at 313 K.

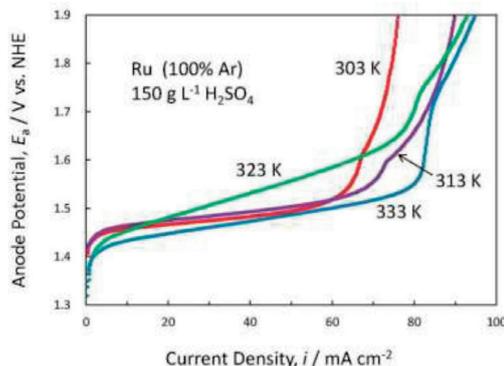


Fig.8 Anodic polarization curves of Ru thin film prepared by reactive sputtering using 100 vol.%Ar at various temperatures.

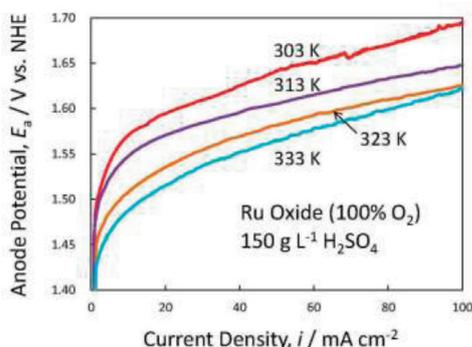


Fig.9 Anodic polarization curves of Ru oxide thin film prepared by reactive sputtering using 100 vol.%O₂ at various temperatures.

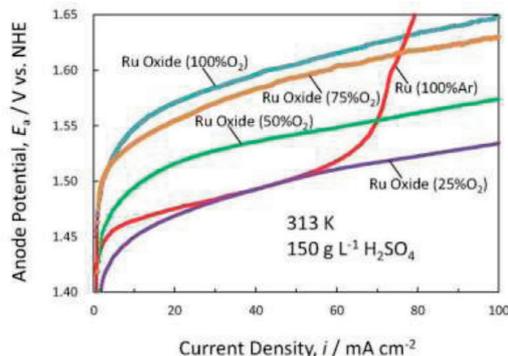


Fig.10 Anodic polarization curves of various Ru-based thin films prepared by reactive sputtering at 313 K.

Fig. 6には、100 vol.%O<sub>2</sub> 中で作製した Pb 酸化物薄膜のアノード分極曲線を示す。この場合、電極表面は電解液に浸漬する前から PbO<sub>2</sub> 単相で構成されている。そのため、5 mA cm<sup>-2</sup> 以下の低電流密度でのアノード電位は 1.7 ~ 1.9 V vs. NHE となり、Fig. 5 に示した Pb 薄膜の初期電位 -0.3 V vs. NHE に比較すると格段に高い値を示す。また、それ以上の電流密度ではアノード電位は一旦低下してから急上昇するが、10 ~ 100 mA cm<sup>-2</sup> においては電位上昇が緩やかになることが分かった。しかしながら、測定温度の上昇によるアノード電位低下は、Fig. 5 に示した Pb 薄膜の場合よりも、この Pb 酸化物薄膜の場合の方がより明瞭であった。前者は PbSO<sub>4</sub> と PbO<sub>2</sub> の混合相であり、印加電流の一部は PbSO<sub>4</sub> → PbO<sub>2</sub> のような酸化反応に使用されると可能性がある。一方、後者は PbO<sub>2</sub> 単相であり、印加電流のほとんどが酸素発生反応に費やされる。そのため、この Pb 酸化物薄膜での温度上昇に伴うアノード電位の低下は、PbO<sub>2</sub> 上での酸素発生反応すなわち酸素過電圧の温度依存性を強く反映していると推察できた。

Fig. 7 には、Pb 薄膜および各種組成 Pb 酸化物薄膜の 313 K でのアノード分極曲線を示す。Fig. 5 に示されたように、100 vol.%Ar 中で作製した Pb 薄膜の 5 mA cm<sup>-2</sup> 以下のアノード電位は -0.3 V vs. NHE 程度ときわめて低い。しかし、20 mA cm<sup>-2</sup> 以上の電流密度で比較すると、反応性ガスの酸素濃度 25 ~ 100 vol.%O<sub>2</sub> で作製した Pb 酸化物薄膜と大きな違いは認められない。アノード分極前の XRD 分析では、前者は金属 Pb、後者は全て α-PbO<sub>2</sub> と β-PbO<sub>2</sub> の混合相と同定されている (Fig. 2 参照)。それにもかかわらず、20 mA cm<sup>-2</sup> 以上の電流密度でのアノード電位に相違が見られないのは、Pb 薄膜のアノード分極測定において Pb → PbSO<sub>4</sub> → PbO<sub>2</sub> の反応が急激に進行し、電極表面が PbO<sub>2</sub> によって覆われたためと解釈できる。さらに、反応性スパッタで作

製した Pb 薄膜と Pb 酸化物薄膜のアノード電位が 60 mA cm<sup>-2</sup> 近傍でほぼ同一であることは、実操業の Zn 電解採取の Pb 基不溶性アノードにおいても電解初期に Pb → PbSO<sub>4</sub> → PbO<sub>2</sub> の反応が急激に進行し、生成した PbO<sub>2</sub> の酸素過電圧がアノード電位ひいては槽電圧を支配していることを示唆する。

### 3・3 Ru 薄膜および各種組成 Ru 酸化物薄膜のアノード分極特性

Fig. 8 には 100 vol.%Ar 中で作製した Ru 薄膜のアノード分極曲線を、Fig. 9 には 100 vol.%O<sub>2</sub> 中で作製した Ru 酸化物薄膜のアノード分極曲線を示す。電解液は 150 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液であり、測定温度は 303, 313, 323 および 333 K に変化させた。Ru 薄膜における電流密度 60 mA cm<sup>-2</sup> 以上でのアノード電位の急激な上昇は、Ru 薄膜の溶出に伴う下地の Ti 基板の露出に關係するものと判断された。一方、Ru 酸化物薄膜のアノード電位は、電流密度 60 mA cm<sup>-2</sup> 付近で急激に上昇することなく、5 ~ 100 mA cm<sup>-2</sup> にかけて緩やかに上昇した。このことは、Ru 酸化物薄膜が金属状 Ru をほとんど含んでおらず、薄膜の溶出による Ti 基板の露出が起こらなかったためと解釈される。また、Ru 酸化物薄膜のアノード電位は、Pb 酸化物薄膜の場合と同様に、測定温度が上昇するほど低下した。これは、PbO<sub>2</sub> の場合と同様に、温度上昇に伴って RuO<sub>2</sub> 上での酸素過電圧が低下したことが要因と考えられる。

Fig. 10 には、各反応性ガス中で作製した Ru 薄膜および各種組成 Ru 酸化物薄膜の 313 K でのアノード分極曲線を示す。100 vol.%Ar 中で作製した Ru 薄膜の低電流密度 5 mA cm<sup>-2</sup> 以下のアノード電位は、反応性ガスの酸素濃度 25 ~ 100 vol.%O<sub>2</sub> で作製した Ru 酸化物薄膜のそれと大きく異なるものではない。このことは、Ru 薄膜においても低電流密度で Ru → RuO<sub>2</sub> の電解酸化が急激に進行していることを示唆する。また、Ru 酸化物薄膜のアノード電位については、反応性ガスの酸素濃度が高い場合ほど

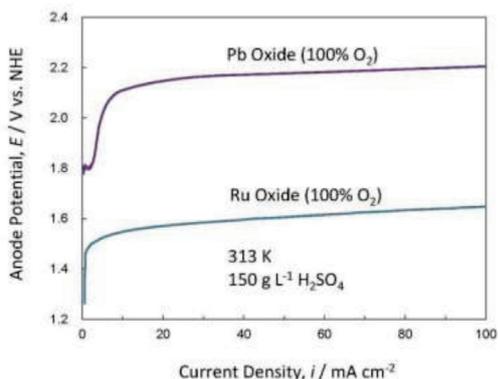


Fig.11 Anodic polarization curves of Pb oxide thin film and Ru oxide one prepared by reactive sputtering using 100 vol.%O<sub>2</sub> at 313 K.

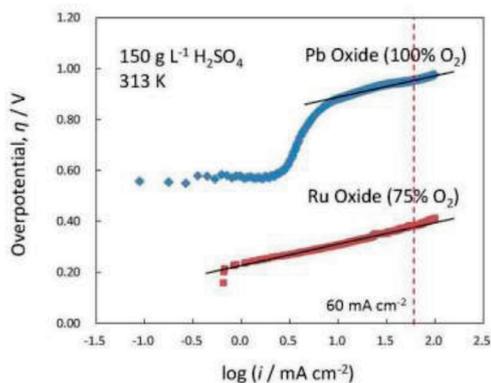


Fig.12 Tafel plots of oxygen evolution current on Pb oxide thin film and Ru oxide one prepared by reactive sputtering using 100 vol.% O<sub>2</sub> at 313 K.

Table 1 Tafel parameters of oxygen evolution current on Pb oxide thin film and Ru oxide one prepared by reactive sputtering using 100 vol.%O<sub>2</sub> at 313 K.

	a	b	<i>i</i> <sub>0</sub>	$\eta$ at 60 mA cm <sup>-2</sup>
	V	mV dec <sup>-1</sup>	mA cm <sup>-2</sup>	V
Pb Oxide	0.810	82.0	1.34 × 10 <sup>-10</sup>	0.955
Ru Oxide	0.216	94.3	5.13 × 10 <sup>-3</sup>	0.384

上昇する傾向が認められた。ここで、各反応性ガス中で作製した Ru 系薄膜の電気抵抗を測定すると、Ru 酸化物薄膜の抵抗値は Ru 薄膜に比較して大きく、反応性ガス中の酸素濃度が高いほど増大する傾向が示された。したがって、Ru 酸化物薄膜のアノード電位には、薄膜自体の比電気伝導度が影響している可能性がある。しかしながら、Ru 酸化物薄膜の電流密度 60 mA cm<sup>-2</sup>におけるアノード電位は 1.50 ~ 1.60 V vs. NHE の範囲にとどまった。この値は、Pb 酸化物薄膜の 60 mA cm<sup>-2</sup>におけるアノード電位 2.12 ~ 2.19 V vs. NHE に比較すると格段に低く (Fig. 5 参照)、両酸化物薄膜の酸素過電圧の相違を明瞭に表す結果となった。

3・4 Pb 酸化物と Ru 酸化物での酸素発生反応のターフェルパラメーター

Fig. 11 には、100 vol.%O<sub>2</sub> 中で作製した Pb 酸化物薄膜と Ru 酸化物薄膜の 313 K のアノード分極曲線を示す。両者とも、アノード電位は 5 mA cm<sup>-2</sup> 程度までの領域で急上昇し、それ以上の電流密度では上昇が緩やかになっている。しかし、前述のように、両酸化物薄膜のアノード電位には著しい相違が認められる。Zn 電解採取の実操業で想定される 60 mA cm<sup>-2</sup> で比較すると、Ru 酸化物薄膜のアノード電位は 1.62 V vs. NHE となり、Pb 酸化物薄膜のアノード電位 2.18 V vs. NHE よりも 560 mV 低いことが確認できる。また、Fig. 12 には、両酸化物薄膜の酸素過電圧  $\eta$  のターフェルプロットを示す。ここで、測定温度は 313 K であり、酸素過電圧  $\eta$  は Fig. 11 に示されたアノード電位と酸素発生反応の平衡電位との差分である。したがって、過電圧  $\eta$  には電解液抵抗も含まれるが、電解液の電気伝導度が高いことと、電極-ルギン管距離が一定かつ微小であることから、その影響は無視できると判断した。電解液の Pb 酸化物薄膜では、ターフェル曲線は  $\log i = 0.5$  ( $i = 3.2 \text{ mA cm}^{-2}$ ) 付近を境として 2 つに分割されるが、高電流密度では式 (3) のような直線関係が認められた。一方、Ru 酸化物薄膜では、全電流密度を通じて式 (4) の直線近似式が得られた。

Pb Oxide :  $\eta = 0.8096 + 0.0820 \log i$  ..... (3)

Ru Oxide :  $\eta = 0.2159 + 0.0943 \log i$  ..... (4)

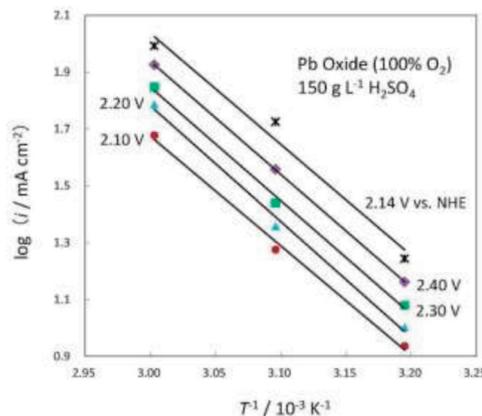


Fig.13 Arrhenius plots of oxygen evolution current on Pb oxide thin film prepared by reactive sputtering using 100 vol.%O<sub>2</sub>.

その結果、両酸化物薄膜に関して Table 1 に示すターフェルパラメーター、切片 a とターフェル勾配 b を決定することができた<sup>16)</sup>。前者は無負荷時の両酸化物薄膜の触媒活性に対応し、後者は酸素過電圧の負荷電流密度依存性を示す。さらに、これらのパラメーターから酸素発生反応の交換電流密度  $i_0$  を式 (5) に従って算出すると、両酸化物薄膜には大きな違いがあることが確認できた。

$\log i_0 = -\frac{a}{b}$  ..... (5)

すなわち、Ru 酸化物薄膜の交換電流密度  $i_0$  は  $5.13 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$  となり、Pb 酸化物薄膜の  $1.34 \times 10^{-10} \text{ mA cm}^{-2}$  に較べて 10<sup>7</sup> オーダー大きいことが示された。

3・5 Pb 酸化物および Ru 酸化物での酸素発生反応の活性化エネルギー

Fig. 13 には、100 vol.%O<sub>2</sub> 中で作製した Pb 酸化物薄膜の 2.10 ~ 2.14 V vs. NHE での酸素発生電流のアレニウスプロットを示す。これらのデータは、Fig. 6 に示した 313, 323 および 333 K のアノード分極曲線に基づいている。いずれのアノード電位においても、測定温度の逆数 1/T と酸素発生電流の対数 log  $i$  の間に直線関係が成立することを確認できる。また、直線の傾きから算出できる酸素発生反応の見かけの活性化エネルギー  $E_a$  は、アノード電位による変動が少なく、平均で 76.0 kJ mol<sup>-1</sup> と算出された。

同様に、Fig. 14 は 100 vol.%O<sub>2</sub> 中で作製した Ru 酸化物薄膜の 1.57 ~ 1.61 V vs. NHE での酸素発生電流のアレニウスプロットを示す。これらのデータは、Fig. 9 に示した 303 ~ 333 K のアノード分極曲線に基づいている。ここでも、Pb 酸化物薄膜の場合と同様に、測定温度の逆数 1/T と酸素発生電流の対数 log  $i$  の間に

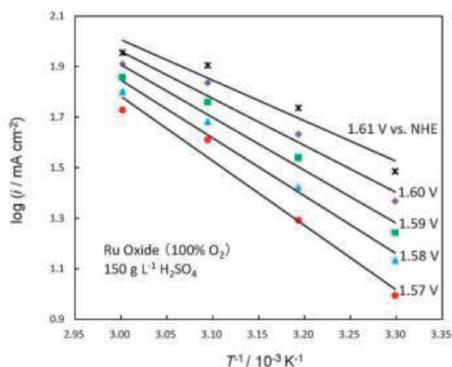


Fig.14 Arrhenius plots of oxygen evolution current on Ru oxide thin film prepared by reactive sputtering using 100 vol.% O<sub>2</sub>.

直線関係が成立することが確認できる。しかし、その傾きは低電位側で大きく、高電位になるほど小さくなる傾向が認められた。その結果、1.57 V vs. NHE で 48.9 kJ mol<sup>-1</sup> であった酸素発生反応の見かけの活性化エネルギー E<sub>a</sub> が、1.61 V vs. NHE では 30.7 kJ mol<sup>-1</sup> となり、全てのアノード電位での平均値は 39.8 kJ mol<sup>-1</sup> となった。

Fig. 15 には、100 vol.%O<sub>2</sub> 中で作製した Pb 酸化物薄膜と Ru 酸化物薄膜の酸素発生反応の活性化エネルギーの比較を示す。図中には、先の研究<sup>13)</sup>で報告した純 Pb 粉末圧延アノードならびに Pb-1.00 mass%RuO<sub>2</sub> 粉末圧延アノードでの酸素発生反応の活性化エネルギーを併記した。Pb 酸化物薄膜の活性化エネルギー E<sub>a, Pb Oxide</sub> = 76.0 kJ mol<sup>-1</sup> に対して、Ru 酸化物薄膜のそれは E<sub>a, Ru Oxide</sub> = 39.8 kJ mol<sup>-1</sup> と大幅に低下していることが分かる。Pb 酸化物薄膜と Ru 酸化物薄膜での酸素発生反応の速度定数をそれぞれ k<sub>Pb Oxide</sub> および k<sub>Ru Oxide</sub> とする。さらに、反応性スパッタで作製した両酸化物薄膜では見かけの反応面積が一定であることから、酸素発生反応の頻度因子すなわち初期段階における H<sub>2</sub>O 分子と酸化物薄膜の接触頻度が同一であると仮定すると、k<sub>Pb Oxide</sub> と k<sub>Ru Oxide</sub> には式 (6) の関係が成立する<sup>17)</sup>。

$$\frac{k_{Ru Oxide}}{k_{Pb Oxide}} = \exp\left(\frac{E_{a, Pb Oxide} - E_{a, Ru Oxide}}{RT}\right) \dots\dots\dots (6)$$

そこで、それぞれの活性化エネルギーを代入し、313 K での k<sub>Ru Oxide</sub>/k<sub>Pb Oxide</sub> を計算すると 1.1×10<sup>6</sup> となった。この結果は、ターフェル解析から算出した交換電流密度の場合と同様に、Ru 酸化物薄膜での酸素発生速度が Pb 酸化物薄膜上のそれに比較して格段に大きいことを意味する。

さらに、Fig. 15 からは、粉末圧延法で作製した純 Pb アノードと Pb-1.00 mass%RuO<sub>2</sub> アノードの活性化エネルギーの大小関係が、反応性スパッタで作製した Pb 酸化物薄膜と Ru 酸化物薄膜のそれと類似していることが伺える。純 Pb 粉末圧延アノードでは、電解が進行すると表層が PbSO<sub>4</sub>、α-PbO<sub>2</sub> および β-PbO<sub>2</sub> の混合相に変化し、酸素発生反応は主として電子導電性に優れる PbO<sub>2</sub> 上で進行すると推察される。しかしながら、反応性スパッタで作製した Pb 酸化物薄膜の高い活性化エネルギーが示すように、PbO<sub>2</sub> 上での酸素発生反応は必ずしも進行し易いとは言えない。一方、Pb-1.00 mass%RuO<sub>2</sub> 粉末圧延アノードにおいては、反応性スパッタで作製した Ru 酸化物薄膜の低い活性化エネルギーが表すように、酸素発生反応が Pb 基地中に分散させた RuO<sub>2</sub> 粉末上で優先的に生起すると考えることができる。そのために、Pb-1.00 mass%RuO<sub>2</sub> 粉末圧延アノードでは、純 Pb 粉末圧延アノード

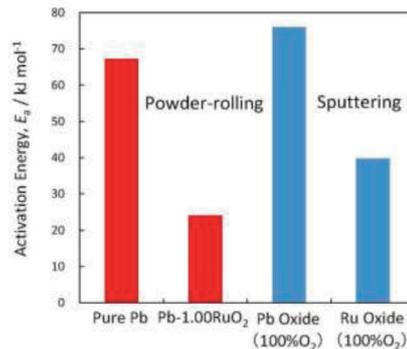


Fig.15 Activation energy of oxygen evolution reaction on Pb oxide thin film and Ru oxide one prepared by reactive sputtering using 100 vol.%O<sub>2</sub>. This figure has the data for pure Pb and Pb-1.00 mass%RuO<sub>2</sub> anodes prepared by powder-rolling method.

ドに比して酸素過電圧ひいてはアノード電位が大幅に低減されたと結論できる。

#### 4. 結 言

本研究では、Zn 電解採取用 Pb 基不溶性アノードの酸素過電圧に関する基礎的な知見を得ることを目的として、反応性スパッタによって各種組成 Pb 酸化物薄膜および Ru 酸化物薄膜を作製し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中でのアノード分極特性を調査した。すなわち、反応性ガスの Ar と O<sub>2</sub> の体積割合を変化させて作製した Pb 酸化物および Ru 酸化物の組成と化合物相の関係を明確にするとともに、酸素過電圧に及ぼす影響を検討した。また、Pb 酸化物の酸素過電圧と Ru 酸化物のそれを比較することで、RuO<sub>2</sub> 粉末を分散させた Pb 基粉末圧延アノードで発現する著しいアノード電位低下の原因を考察した。得られた結果は、以下のように要約できる。

- 1) 反応性スパッタによって Pb 酸化物薄膜を作製する際、導入ガスである Ar に O<sub>2</sub> ガスを混合させると、酸素濃度 25 vol.% 以上では α-PbO<sub>2</sub> と β-PbO<sub>2</sub> の混合相が生成した。一方、Ru 酸化物薄膜の場合には、酸素濃度 25 vol.% 以上で RuO<sub>2</sub> 単相が生成した。
- 2) 金属 Pb 薄膜のアノード分極曲線と PbO<sub>2</sub> 薄膜のそれと比較すると、10 mA cm<sup>-2</sup> 以上の電流密度では、アノード電位はほぼ同等となった。このことは、Pb 薄膜の表層では低電流密度で Pb → PbSO<sub>4</sub> → PbO<sub>2</sub> の反応が急速に進行していることを示唆した。そのため、Zn 電解採取の実操業の設定電流密度である 60 mA cm<sup>-2</sup> 近傍においては、Pb 合金の表面は PbO<sub>2</sub> で覆われ、PbO<sub>2</sub> の酸素過電圧が槽電圧を決定していると推察できた。
- 3) アノード分極測定では、RuO<sub>2</sub> 薄膜の 60 mA cm<sup>-2</sup> におけるアノード電位は、PbO<sub>2</sub> 薄膜のそれよりも 560 mV 低いことが示された。したがって、RuO<sub>2</sub> 粉末を Pb 基地に分散した Pb 基粉末圧延アノードで認められた著しいアノード電位の低下は、RuO<sub>2</sub> 自体のきわめて低い酸素過電圧に起因すると判断された。

#### References

- 1) M. Taguchi: Metallurgical Review of MMJ, **13** (1996), 52-64.
- 2) C. Cachet, C. Rerolle and R. Wiart: Electrochimica Acta, **41** (1996), 83-90.
- 3) W. Zhang and G. Houlachi: Hydrometallurgy, **104** (2010), 129-135.
- 4) T. Zhang and M. Morimitsu: Proc. of Electrometallurgy, (Florida, USA, 2012), pp.29-34.
- 5) J. Lee, D. Kang, K. Lee and D. Chang: Materials Science and Applications, **2** (2011), 237-243.
- 6) M. Taguchi, T. Sasaki and H. Takahashi: Mater. Trans., **55** (2014), 327-333.
- 7) N. Hirai, K. Takeda, S. Hara, M. Shiota, Y. Yamaguchi and Y. Nakayama: J. Power Sources, **113** (2003), 329-334.
- 8) M. Shiota, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, K. Adachi, S. Taniguchi, N. Hirai and S. Hara: J. Power Sources, **95** (2001), 203-208.
- 9) D. Pavlov and B. Monahov: J. Electrochem. Soc., **145** (1998), 70-77.

- 10) D. Pavlov and T. Rogachev: *Eletrochimica Acta*, **31** (1986), 241-249.
- 11) M. Taguchi, K. Shirai, Y. Machiyama, S. Minoura and M. Sakai: *J. Japan Inst. Metals*, **75** (2011), 302-309.
- 12) M. Taguchi, H. Takahashi, M. Nagai, T. Aichi and R. Sato: *Hydrometallurgy*, **136** (2013), 78-84.
- 13) M. Taguchi, M. Nagai, T. Sawao, H. Takahashi, K. Suzuki and R. Sato: *J. MMIJ*, **130** (2014), 434-440.
- 14) H. Matsushita, H. Maruyama, T. Aomi, N. Ishikawa: *Memoirs of Chubu Institute of Technology*, **10A** (1974), pp.117-122.
- 15) 松田好晴, 竹原善一郎: 電池便覧 第3版, (丸善, 東京, 2001), pp.156.
- 16) 太田健一郎ほか: 電気化学便覧 第6版, (丸善, 東京, 2013), pp.10.
- 17) P. Atkins and J. de Paula: *Elements of Physical Chemistry*, (W. H. Freeman and Company, New York, 2009), pp.232.