

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 12 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560906

研究課題名(和文)卓越した耐クリープ性を示すヘテロ構造鉛基合金の電解採取不溶性アノードへの応用

研究課題名(英文) Application of heterogeneous Pb-based alloy with excellent creep-resistance to insoluble anode for electrowinning

研究代表者

田口 正美 (TAGUCHI, MASAMI)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90143073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：Zn電解採取における省エネルギーの不溶性アノードの開発を目指し、Pb基地に低酸素過電圧の触媒粉末を分散させたPb基アノードが粉末圧延法によって調製され、アノード電位の低下に及ぼす触媒粉末の効果が研究された。定電流電解およびアノード分極測定によって、Pb基地に分散されたRuO<sub>2</sub>が酸素過電圧の低減に効果があることが明確にされた。Pb-RuO<sub>2</sub>アノードのアノード電位は、RuO<sub>2</sub>含有量0.60 mass%付近において急激に低下した。そして、0.70～1.50 mass%RuO<sub>2</sub>を含有するPb基アノードのアノード電位は、純Pbアノードのそれに比して300～350 mV低いものであった。

研究成果の概要(英文)：In order to develop an energy-saving insoluble anode for Zn electrowinning, Pb-based anodes in which catalyst powders of low oxygen evolution overpotential were spread over the Pb substrate were prepared by powder-rolling method and the effect of the catalyst powder on lowering of the anode potential was investigated. It was clearly shown by galvanostatic electrolysis and anode polarization measurement that the RuO<sub>2</sub> powder dispersed to the Pb substrate was effective in reduction of oxygen evolution overpotential. The anode potential of Pb-RuO<sub>2</sub> anode fell remarkably around RuO<sub>2</sub> content of 0.60 mass%, and the anode potential of the Pb-based anodes containing 0.70-1.50 mass%RuO<sub>2</sub> was 300-350 mV lower than that of the pure Pb anode.

研究分野：材料電気化学

キーワード：不溶性アノード Zn電解採取 Pb基アノード 酸素過電圧 省エネルギー 電極触媒 粉末圧延法

### 1. 研究開始当初の背景

Zn 電解採取用不溶性アノードには、これまで大気中鑄造・圧延によって製造された Pb-1mass%Ag 合金が使用されてきた。ところが、Ag を含有する Pb 基鑄造圧延合金は、きわめて高価であるにもかかわらず、高温・高濃度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中で低速腐食クリープ現象を引き起こし、1~2 年という比較的短期間で寿命をむかえる。一方、Pb 基合金の低速腐食クリープは「転位クリープ変形機構」で進行するため、転位移動を阻止する結晶粒界の役割がきわめて重要である。さらに、これまで研究代表者らが行った鉛蓄電池に関する研究より、粉末圧延法で作製した Pb-Sn 合金は、従来の鑄造法によって製造した同組成の Pb-Sn 合金に比して結晶組織の著しい微細化を実現できた。その結果、粉末圧延法で作製したヘテロ構造を有する Pb-Sn 合金では、定常クリープ速度が、大気中のみならず H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中通電下においても、従来法である鑄造圧延法によって作製した Pb 基合金に比較して最大で 1/120 の値まで大幅に低下し、かつてない卓越した耐クリープ特性を示すことを確認できた。

一方、レアアース・レアメタルに象徴されるように、国際間の金属資源の獲得競争は今後も一段と顕在化すると考えられる。そのような情勢で、我が国における非鉄金属製錬の技術力ならびに国際的な競争力を維持発展させることは、資源戦略・安全保障の観点からもきわめて重要である。とりわけ、Zn 電解採取等の電解プロセスは、副産物としてレアアース・レアメタルを製造できる重要な技術分野であり、革新的な技術を導入することで、生産コストならびにエネルギーコストを削減し、国内産業としての基盤を強化することが中・長期的に必要な不可欠である。

### 2. 研究の目的

本課題では、粉末圧延法により製造したヘテロ構造 Pb-Ag 基合金を Zn 電解採取用不溶性アノードに適用し、長寿命・省エネルギーの新規電極材料を開発・実用化することを目的とした。

上記の目的を達成するために、粉末圧延法にて、新規にヘテロ構造 Pb-Ag 合金を製造し、高温・高濃度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中、通電状態において不溶性アノードの低速腐食クリープ挙動を明らかにする。ここでは、研究代表者らが開発した電気化学腐食クリープ装置を利用することにより、電解プロセスを模擬した「通電下における電極材料のクリープ変形挙動」がその場解析できる。また、

酸性 ZnSO<sub>4</sub> 電解液中における Zn 電解採取試験を実施し、新規電極材料を実用化する際の電圧効率ならびに電流効率を調査するとともに、これらの電解効率に影響する支配因子を交流インピーダンス法によって解析する。

研究代表者らがこれまで実施した「鉛蓄電池用 Pb 基合金格子」に関する研究から、粉末圧延法により製造したヘテロ構造 Pb-Ag 基合金を Zn 電解採取用不溶性アノードに適用した場合には、電極寿命の大幅な延長の他に、厚さ・重量の低減、材料費の削減など、生産コスト・エネルギーコストの面で様々な効果が期待できる。そのため、具体的には、新規不溶性アノードの目標値として、(1) 電極の定常クリープ速度：従来型 Pb-Ag 鑄造圧延合金の 1/20 以下、(2) 製品 Zn 中の汚染 Pb 量：従来型合金をアノードに使用した場合の 1/5 以下、(3) 電極材料の厚さ・重量の削減：従来型合金に対し 30%削減、(4) 電解採取のエネルギー効率：従来型合金をアノードに使用した場合の 10~20%向上 を設定した。

### 3. 研究の方法

本課題では、粉末圧延法により、微細結晶粒がヘテロ構造を有する Pb-Ag 合金を製造し、長寿命かつ省エネルギーの Zn 電解採取用不溶性アノードとして実用化する。

すなわち、現行の Pb-1.0mass%Ag 鑄造圧延合金から得たアトマイズ粉末を出発材料として、粉末圧延法にてヘテロ構造の Pb-1.0mass%Ag 基合金を調製し、電気化学腐食クリープ装置により高温・高濃度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中、通電下における耐クリープ性を調査する。また、卓越した耐クリープ性が確認された新規電極材料を用いて、実操業を想定した (ZnSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 電解液中における定電流電解採取を行い、電極の化学的安定性ならびに電解効率を調査するとともに、エネルギー効率に関する支配因子を交流インピーダンス法にて解析する。さらに、優位性が確認されたヘテロ構造 Pb-Ag 粉末圧延合金に関して、新規電極材料の実用化のため、プロトタイプによる長期間電解試験を実施した。しかしながら、現行アノードは Pb-Ag 鑄造圧延合金であり、Zn 電解採取時に、その表層は Pb-Ag 合金ではなく、表面生成物である電子伝導性の PbO<sub>2</sub> によって覆われる。そのため、アノード電位は PbO<sub>2</sub> 上の酸素過電圧によって支配されると考えられる。ところが、PbO<sub>2</sub> 上の酸素過電圧は、他の酸化物上での酸素過電圧と比較して必ずしも低いものではない。例えば、PbO<sub>2</sub> > -MnO<sub>2</sub> > PtO<sub>2</sub> > Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > IrO<sub>2</sub> > RuO<sub>2</sub> の順となり、むしろ高酸素過電圧の酸化物に分類される。しかも、これまでの製造法では、溶解・鑄造を行うため、前述のような低酸素過電圧の酸化物を分散させた不溶性アノードを作製することは困難であった。それに対し、本課題で採用する粉末圧延法では、それが可能となる。すなわち、出発材料を「Pb 粉末と低酸素過電圧の酸化物粉末」の混合物とし、粉末圧延法によって、図 1 に示すような新規アノードを作製することができる。そこで、粉末圧延法によって、Pb 基質中に、より酸素過

電圧の低い酸化物を分散させた形態の新規アノードを作製し、アノード電位ひいては電解に要する電力料金を大幅に低下させることを試験・実証した。

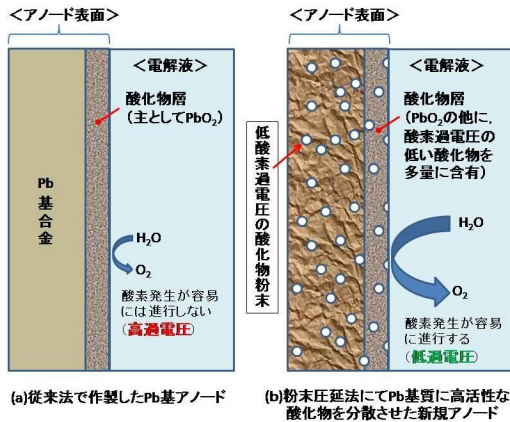


図1 (a)従来法で作製したPb基アノードと(b)粉末圧延法にてPb基質に高活性な酸化物を分散させた新規アノードでの酸素過電圧の比較

#### 4. 研究成果

(1)粉末圧延法による「低酸素過電圧の酸化物微粒子を分散させたPb基不溶性アノード」の製造および材料試験による機械的特性の評価：Pb基アトマイズ粉末ならびに酸化物微粒子を出発材料として、粉末圧延法により「低酸素過電圧の酸化物微粒子を分散させたヘテロ構造Pb基不溶性アノード」を製造し、引張試験ならびに硬度試験を実施した。これらの材料試験で求められる破断応力やビッカース硬度などの機械的特性からは、Pb基合金不溶性アノードの耐クリープ性に及ぼす材料側因子の影響を解明できた。

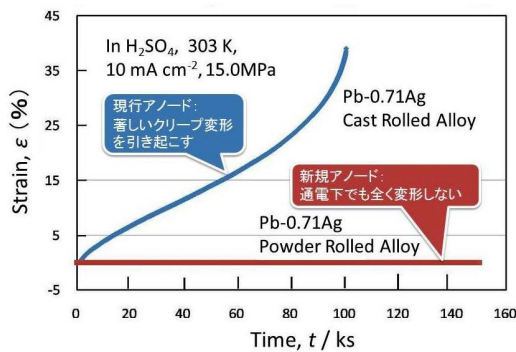


図2  $H_2SO_4$  溶液中通電下での現行アノードと新規アノードのクリープ変形挙動の相違

図2には、現行のZn電解採取用不溶性アノードであるPb-0.71mass%Ag鑄造圧延合金と新規不溶性アノードとして期待されるPb-0.71mass%Ag粉末圧延合金のクリープ変形挙動の相違を示す。クリープ試験は電気

化学クリープ試験装置を用い、実際のZn電解採取の稼働状況を模擬した「30, 150  $g \text{ L}^{-1}$   $H_2SO_4$  溶液中、応力15.0 MPa, 10  $\text{mA cm}^{-2}$  通電下」で実施された。ここで、現行アノードであるPb-0.71mass%Ag鑄造圧延合金は、35%以上のクリープ変形を引き起こし、約100 ksで破断した。これに対し、新規不溶性アノードとして期待されるPb-0.71mass%Ag粉末圧延合金は、通電下のクリープ試験でも全く変形せず、卓越した耐クリープ性を確認することができた。

(2)Pb基不溶性アノードの酸素過電圧の低減とZn電解採取における所要電力の削減：「低酸素過電圧の酸化物微粒子を分散させたPb基不溶性アノード」を用い、Zn電解採取試験を実施した。すなわち、( $ZnSO_4 + H_2SO_4$ )電解液中で長期間定電流電解を行い、印加電流、槽電圧、アノード電位、カソード電位を計測し、電圧効率、電流効率およびエネルギー効率を算出した。その結果、新規不溶性アノードであるPb-1.0wt.% $RuO_2$ 粉末圧延合金の酸素過電圧は、現行のPb-0.7wt.%Ag合金に比して約319 mV低減されることが判明した。この値はZn電解プロセスにおいて9%超の消費エネルギー削減に相当し、新規不溶性アノードの有用性が確認できた(図3参照)。

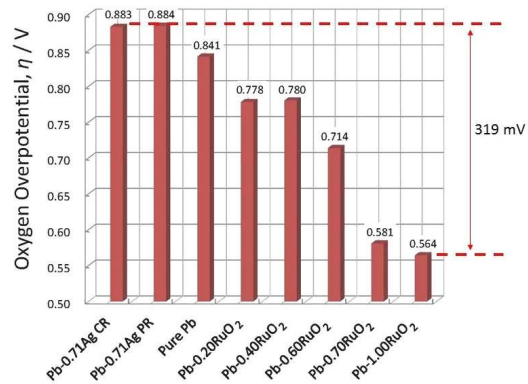


図3 各種Pb基アノードの酸素過電圧

(3)Ru酸化物の酸化度と酸素過電圧の関係の解明：反応性スパッタにより酸化度の異なるRu酸化物を作製し、 $RuO_2$ の酸化度と酸素過電圧の関係を明らかにした。

(4)クラッドタイプPb基不溶性アノードの製造と特性評価：Pb- $RuO_2$ 粉末圧延アノードの作製方法の改善を行い、実用サイズの新規不溶性アノードを製造した。すなわち、高価な $RuO_2$ の使用量を低減するため、表層に $RuO_2$ を濃化させたクラッドタイプのPb基不溶性アノードを作製し、長期間の実操業試験にてその有用性を確認した。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者には下線)

[雑誌論文](計6件)

Masami Taguchi, Hiroki Takahashi, Masaya Nagai, Taro Aichi and Rie Sato: Characteristics of Pb-based alloy prepared by powder rolling method as an insoluble anode for zinc electrowinning, Hydrometallurgy, 査読有, Vol.136, 2013, pp.78-84.

10.1016/j.hydromet.2013.03.011

M. Taguchi, H. Takahashi, M. Nagai, K. Suzuki, R. Sato: Creep Resistance and Oxygen Evolution Overpotential of Pb-based Insoluble Anode Prepared by Powder Rolling Method, Proceedings of ICMR 2013 AKITA, 査読有, 2013, pp.322-324.

Masami Taguchi, Toshihiro Sasaki, Hiroki Takahashi: Discharge-Charge Property of Lead-Acid Battery Using Nano-Scale PbO<sub>2</sub> as Cathode Active Material, Materials Transactions, 査読有, Vol.55, 2013, pp.327-333.

10.2320/matertrans.M2013343

田口正美, 永井雅也, 沢尾 翼, 高橋弘樹, 鈴木一成, 佐藤理恵: 低酸素過電圧の触媒粉末を分散させた Zn 電解採取用 Pb 基不溶性アノード, Journal of MMIJ, 査読有, Vol. 130, 2014, pp. 434-440.

10.2473/journalofmmij.130.434

Hiroki Takahashi, Masanao Sagihara,

Masami Taguchi: Electrochemically reduced Pt oxide thin film as a highly active electrocatalyst for direct ethanol alkaline fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, Vol. 39, 2014, pp. 18424-18432.

10.1016/j.ijhydene.2014.09.038

Masami Taguchi, Yoshihide Kametani and Hiroki Takahashi: H<sub>2</sub> Oxidation Activity and Tolerance to CO Poisoning of the Electrochemically Reduced Pt Oxide Catalyst, Materials Transactions, 査読有, Vol. 56, 2015, pp. 353-360.

10.2320/matertrans.MBW201405

[学会発表](計16件)

永井雅也, 高橋弘樹, 田口正美: Zn 電解採取用 Pb-Ag 合金不溶性アノードにおける電解効率とその耐久性, 日本素材物性学会平成 24 年度(第 22 回)年会, 平成 24 年 6 月 26 日, 秋田ビュ - ホテル

田口正美, 高橋弘樹, 永井雅也, 愛知太郎, 佐藤理恵: 粉末圧延法で作製した Pb 基合金の Zn 電解採取用アノードとしての特性, 資源・素材 2012(秋田), 平成 24 年 9 月 11 日, 秋田大学.

田口正美: 粉末圧延法を利用した電解用新

規不溶性アノードの開発, JST 推薦シーズ新技術説明会, 2013 年 3 月 11 日, 東京都, JST 東京本部別館.

永井雅也, 高橋弘樹, 田口正美: 酸化触媒を分散させた Pb 基粉末圧延アノードの酸素過電圧, 日本素材物性学会平成 25 年度(第 23 回)年会, 2013 年 6 月 27 日, 秋田市, 秋田ビュ - ホテル.

永井雅也, 高橋弘樹, 田口正美, 鈴木一成, 佐藤理恵: 酸化触媒を分散させた Zn 電解採取用 Pb 基粉末圧延アノードの酸素過電圧, 資源・素材 2013(札幌), 2013 年 9 月 4 日, 北海道大学.

M. Taguchi, H. Takahashi, M. Nagai, K. Suzuki, R. Sato: Creep Resistance and Oxygen Evolution Overpotential of Pb-based Insoluble Anode Prepared by Powder Rolling Method, ICMR 2013 AKITA, 2013 年 11 月 21 日, Akita Akita View Hotel.

沢尾 翼, 高橋弘樹, 田口正美: RuO<sub>2</sub> 粉末を分散させた Pb 基不溶性アノードの酸素過電圧と酸素発生効率, 日本素材物性学会平成 26 年度(第 24 回)年会, 平成 26 年 6 月 26 日, 秋田市, 秋田ビュ - ホテル.

佐藤雅人, 高橋弘樹, 田口正美: 赤外分光法による Pt 系触媒上でのメタノール酸化反応における CO 吸着のその場解析, 日本素材物性学会平成 26 年度(第 24 回)年会, 平成 26 年 6 月 26 日, 秋田市, 秋田ビュ - ホテル.

亀谷理秀, 高橋弘樹, 田口正美: 電気化学還元された Pt 酸化触媒の H<sub>2</sub> 酸化における耐 CO 被毒性, 日本素材物性学会平成 26 年度(第 24 回)年会, 平成 26 年 6 月 26 日, 秋田市, 秋田ビュ - ホテル.

鷺原正直, 高橋弘樹, 田口正美: 電気化学還元した Pt 酸化物のアルカリ溶液中でのエタノール酸化活性と化学結合状態, 日本素材物性学会平成 26 年度(第 24 回)年会, 平成 26 年 6 月 26 日, 秋田市, 秋田ビュ - ホテル.

沢尾 翼, 高橋弘樹, 田口正美, 鈴木一成, 佐藤理恵: 低酸素過電圧の酸化触媒を分散させた Zn 電解採取用 Pb 基不溶性アノード, 資源・素材 2014(熊本), 平成 26 年 9 月 15 日, 熊本大学.

亀谷理秀, 高橋弘樹, 高橋知也, 田口正美: 電気化学還元された Pt 酸化物の H<sub>2</sub> 酸化触媒としての耐 CO 被毒性, 日本金属学会 2014 年秋期講演大会, 平成 26 年 9 月 24-26 日, 名古屋大学.

鷺原正直, 高橋弘樹, 高橋知也, 田口正美: Pt 酸化物のアルカリ溶液中でのエタノール酸化特性と化学結合状態, 日本金属学会 2014 年秋期講演大会, 平成 26 年 9 月 24-26 日, 名古屋大学.

高橋弘樹, 鷺原正直, 亀谷理秀, 田口正美: Pt 酸化物のアルカリ溶液中におけるエタノール酸化活性に及ぼす電気化学還元の

影響，第 114 回触媒討論会，平成 26 年 9 月 25-27 日，広島大学東広島キャンパス。  
名波和貴，高橋弘樹，田口正美：Pt-Ni 酸化物薄膜のアルカリ溶液中でのエタノール酸化活性，平成 26 年度化学系学協会東北大会，平成 26 年 9 月 20-21 日，山形大学米沢キャンパス。  
廣本智也，高橋弘樹，田口正美：反応性スパッタで作製した各種組成 Pt-Ni 薄膜の酸素還元活性，平成 26 年度化学系学協会東北大会，平成 26 年 9 月 20-21 日，山形大学米沢キャンパス。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：非鉄金属の電解採取方法およびそれに用いるアノードの製造方法  
発明者：田口正美  
権利者：国立大学法人秋田大学，DOWA ホールディングス株式会社  
種類：特許  
番号：特願 2013-039601  
出願年月日：平成 25 年 2 月 28 日  
国内外の別：国内

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田口 正美 (TAGUCHI, Masami)  
秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授  
研究者番号：90143073

### (2) 研究分担者

齋藤 嘉一 (SAITO, Kaichi)  
秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授  
研究者番号：10302259