

硫酸水溶液中における鉛合金のアノード挙動 一定電流分極開始直後の電位停滯について—

野 坂 肇

The Anodic Behavior of Lead Alloys in Sulfuric Acid Solution —On the Potential Plateau Observed at the Initial Stage of Galvanostatic Polarization—

Hajime NOZAKA

(昭和 62 年 10 月 30 日受理)

Lead and lead alloys were subjected to anodic oxidation in sulfuric acid solution under galvanostatic condition. The potential-time transients of pure lead and Pb-Ca alloy showed one plateau corresponding to the formation of PbSO_4 . On the other hand those of Pb-Ag alloy and Pb-Ag-Ca alloy showed two plateaus. The first plateau corresponded to the formation of PbSO_4 , and the second plateau indicated the formation of Ag_2SO_4 . It seems that these electrochemical reactions proceed along the dissolution-deposition mechanism, and the charge (Q) required to the formation of PbSO_4 is given by the following form;

$$Q = K_1 (K_2 \times i)^{1+a}$$

(i : current density K_1, K_2, a : constant)

That of Ag_2SO_4 on the slowly solidified alloys is the same form as the above, but not on the rapidly solidified alloys.

1. 緒 言

硫酸水溶液中における鉛あるいは鉛合金アノードの腐食挙動についての研究は古くから行なわれ多くの報告がなされてきた。そして電位規制下にある鉛あるいは鉛合金アノード表面の腐食挙動については熱力学的な面からの取り扱いが容易であるため、かなりの部分が明らかにされている。

一方、鉛蓄電池の正極、非鉄金属の電解採取用アノードなどは電流規制下にあると考えられ、それらの腐食挙動に関する研究報告も見られるが、不明な点も多く残されている。

著者はこれまでに電流規制下にある鉛合金アノードの表面に生成する二酸化鉛の量について二、三の報告を行ってきたが、前報¹⁾において二酸化鉛の生成速度は電解初期とある程度酸化物膜が成長してからとは異なることを示した。

そこで今回は電解初期の腐食挙動を詳細に検討するため、電解開始直後に見られるアノード電位の停滯現象に着目して、停滯電位および停滯時間の測定

を行ったところ新たな知見が得られたのでその結果を報告する。

2. 実験方法

アノード材としては純鉛、鉛—銀合金、鉛—カルシウム合金、鉛—銀—カルシウム合金を用いた。これらの合金中に含まれる添加元素の分析値を表 1 に示す。これらの試料は著者らが既に報告した¹⁾²⁾方法によって調製したものであり、急冷凝固試料と徐冷凝固試料 (SC) との両方を実験に供した。アノードの形状・表面の処理方法とも前報¹⁾と同様である。

電流密度 (i ; A/cm^2) は定電流電解装置を用いて所定の値に設定した。試料アノードを電解液に入れた時の自然電位から電解開始後約 2 分間の電位変化をペンレコーダを用いて記録し、停滯電位、停滯時間 (t ; sec) を記録紙から読み取った。

電解液は硫酸水溶液 (150 g/l)、温度は 40°C とした。比較電極には市販の硫酸第 1 水銀電極を用い、以下特に示さない限り電位は硫酸第 1 水銀電極基準

(+650 mV 水素電極基準, 25°C) で表す。

3. 結果および考察

著者は電流密度が 50 mA/cm² 付近のアノード挙動を調べたいのであるが、電流密度が 50 mA/cm² 付近になると停滞時間が非常に短く、ペンレコーダを用いた測定では読み取りが困難であった。そこで電流密度が 50 mA/cm² よりも小さい側の停滞時間を測定し、その結果を外挿して電流密度 50 mA/cm² の時の値を推定することにした。

試料アノードを定電流分極した時の電位変化の一例を図 1 に示す。図 1 に見られるように、純鉛アノードでは自然電位から 1 つの電位停滞を経てピークに達し、その後徐々に電位が低下するという経過をたどる。鉛—カルシウム合金も同様の変化を示した。これに対し鉛—銀合金では図 1 に示すような自然電位から 2 つの電位停滞を経てピークに達するという経過をたどる。鉛—銀—カルシウム合金も 2 つの電位停滞を有し、鉛—銀合金と同様の変化を示すことがわかった。

純鉛、鉛—カルシウム合金アノードの停滞電位および鉛—銀合金、鉛—銀—カルシウム合金アノードの最初の停滞の電位は約 -990 mV であることから、これらの電位停滞は

$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e$ ($E_0 = 1.009$ V, 25°C) という反応の進行によるものと考えられ、これを step 1 と呼ぶことにする。これに対し鉛—銀合金、鉛—銀—カルシウム合金アノードの 2 番目の停滞の

表 1

試 料	分析値 (wt %)	
	銀	カルシウム
Pb		
Ag 0.1	0.11	
Ag 0.2	0.19	
Ag 0.7	0.71	
Ag 1	1.05	
Ca 0.1		0.09
Ca 0.3		0.32
Ca 0.6		0.63
0.5 0.2	0.49	0.20
0.5 0.6	0.48	0.65
1 0.2	0.93	0.19
1 0.6	0.92	0.58

電位は約 0 V であることからこれらの電位停滞は $2Ag + SO_4^{2-} \longrightarrow Ag_2SO_4 + 2e$ ($E_0 = 0.003$ V, 25°C)

という反応の進行によるものと考えられ、これを step 2 と呼ぶことにする。

またピークを持った電位変化を示すことは、すでに知られているように、導電性のない硫酸鉛が電位の上昇によって導電性の二酸化鉛に変化し、その二酸化鉛の表面から酸素の発生が始まるためであると考えられる。

図 2, 図 3 はそれぞれ鉛—銀 (0.7%) 合金の急冷凝固試料と徐冷凝固試料とについて電位停滞時間の

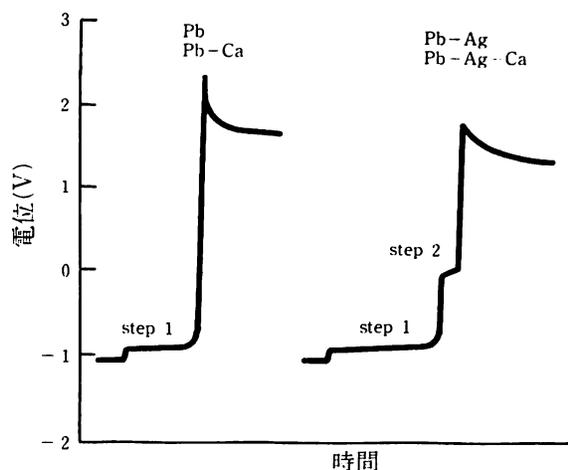


図 1 鉛合金アノードの電位変化

硫酸水溶液中における鉛合金のアノード挙動

対数 ($\log t$) と電流密度の対数 ($\log i$) との関係を示したものである。いずれの場合も $\log t$ と $\log i$ とは直線関係にあることがわかる。つまり

$$\log t = a \log i + b \quad (a, b: \text{定数}) \quad (1)$$

という式で表わすことができる。(1)式より

$$t = 10^b \times i^a$$

$$Q = i \times t = 10^b \times i^{1+a} \quad (Q: \text{電気量}) \quad (2)$$

この関係は測定した他の試料アノードのすべてにおいて成立しており、それぞれの試料についての定数 a, b の値を表2に示す。表2において a, b の値が示されていない部分は、電位停滞が全く現れないかあるいは低電流密度においても停滞時間が短すぎて読み取りが不可能であったものである。(2)式より、 $a = -1$ ならばそれぞれの反応によって生成する酸化物の量は電流密度に依存しないということになるが、表2を見ると1つ (Ag-1, step 2) を除いて $a < -1$ となっていることがわかる。 $a < -1$ ということは、電流密度が増加するにつれて酸化物の生成に消費される電気量が減少するということを示している。またここで重要なことは、図3に顕著に現れているが、原子分率にして鉛の1/50以下しか含まれていない銀が反応する時、鉛が反応する場合と同程度あるいはそれ以上の電気量が流れるということが多くの試料において観察されることである。鉛と銀の酸化数を考慮すると、鉛の2倍以上の量の銀がアノード表面で反応したことになる。

Hampsonら³⁾は鉛を定電位法によって1M-硫酸水溶液中でアノード分極し、アノードの電位に

よって不働態化の機構が異なることを見出している。すなわちアノード電位が -940 mV 以下の時は、鉛は一度溶液中に溶け出し、その後飽和となった硫酸鉛がアノード表面に析出するが、 -940 mV 以上では鉛表面で直接硫酸鉛の核化・成長が起こることである。本研究は定電流法によって行われているため、Hampsonらの結果を直接適用することはできないとしても、停滞電位から見て step 1 における反応機構は溶解-析出型であると考えられる。step 2 における硫酸銀の生成についても、step 1 と同程度の電気量が流れることから見て、溶解-析出型の反応機構によるものと考えられる。しかし硫酸銀の溶解度 ($2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 純水中 25°C) は硫酸鉛のそれ ($1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, 純水中 25°C) よりも大きいと思われるため、アノード近傍の溶液が過飽和に達するだけの量の銀がアノード表面に供給されるということは困難であると考えられ、step 2 における不働態化は硫酸銀の析出によってではなく、銀の供給が停止されることによって達成されるものと推定される。従って step 1 と step 2 とで電流密度の影響に関して同様の傾向 ($a < -1$) を示しているが、その原因は異なるものと考えられる。

ところで表2を見ると、 a, b の値と銀含有量あるいはカルシウム含有量との間には一定の傾向は見られない。それに対して、 a と b とは図4、図5に見られるように相関があるものと思われる。急冷凝固試料の step 2 を除くと、 a と b との関係は次式によって表すことができる。

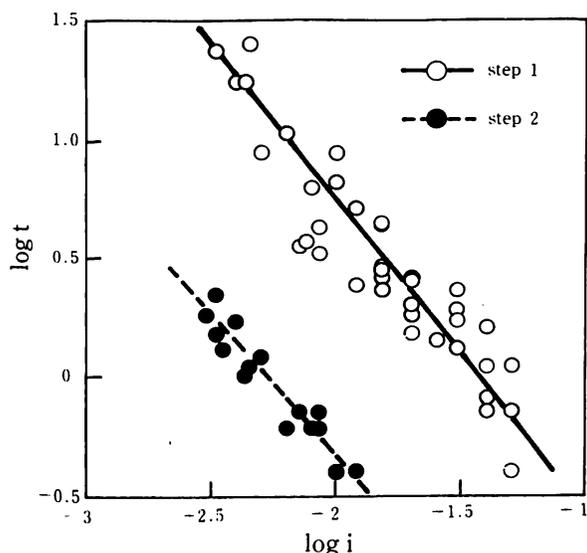


図2 $\log t - \log i$ プロット (Ag-0.7%)

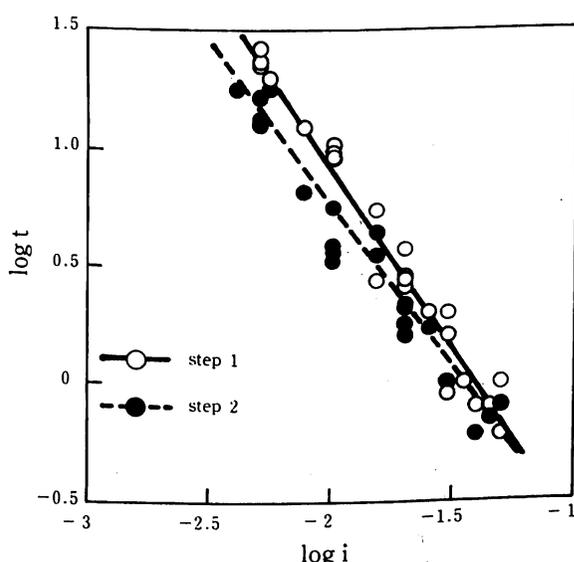


図3 $\log t - \log i$ プロット (Ag-0.7% SC)

$$b = Aa + B \quad (A, B : \text{定数}) \quad (3)$$

(2)式より $Q = 10^{Aa+B} \times i^{1+a}$
 $Q = 10^{B-A} (10^A \times i)^{1+a}$
 $= K_1 (K_2 \times i)^{1+a}$
 $(K_1 = 10^{B-A}, K_2 = 10^A) \quad (4)$

図 4 より, step 1 については $A = 1.57, B = 0.173$ であるから

$$Q = 0.040 \times (37.2i)^{1+a} \quad (5)$$

図 5 より, step 2 については徐冷凝固試料に関して $A = 3.47, B = 2.72$ であるから

$$Q = 0.178 \times (2950i)^{1+a} \quad (6)$$

となる。

ここで, step 2 の反応が起こる時は step 1 の反応によってアノード表面は硫酸鉛によって覆われていることになり, 銀の溶解反応は硫酸鉛層の影響を受けるものと考えられる。おそらくこのために, 急冷凝固試料の step 2 における a と b とが複雑な関係を示したと思われる。徐冷凝固試料の場合は合金表面に銀飽和相²⁾が析出しているため, 硫酸鉛層の影響をあまり受けずに step 2 の反応が起こるものと考えられる。

表 2

試 料	STEP 1		STEP 2	
	a	b	a	b
P b	-1.23	-1.83	-	-
A g - 0.1	-1.50	-2.09	-	-
A g - 0.2	-1.55	-2.27	-	-
A g - 0.7	-1.33	-1.92	-1.20	-2.75
A g - 1	-1.43	-2.23	-0.66	-1.69
C a - 0.1	-1.42	-2.25	-	-
C a - 0.3	-1.25	-1.67	-	-
C a - 0.6	-1.30	-1.86	-	-
0.5 - 0.2	-1.39	-1.95	-1.07	-1.86
0.5 - 0.6	-1.35	-1.83	-1.20	-2.16
1 - 0.2	-1.76	-2.57	-1.38	-2.24
1 - 0.6	-1.72	-2.44	-1.20	-1.87
P b S C	-1.29	-2.02	-	-
A g - 0.1 S C	-1.40	-1.94	-	-
A g - 0.2 S C	-1.55	-2.21	-	-
A g - 0.7 S C	-1.54	-2.18	-1.38	-2.03
A g - 1 S C	-1.63	-2.59	-1.03	-0.83
0.5 - 0.2 S C	-1.55	-2.26	-1.33	-2.10
0.5 - 0.6 S C	-1.63	-2.41	-1.32	-1.84
1 - 0.2 S C	-1.29	-1.79	-1.17	-1.49
1 - 0.6 S C	-1.43	-2.01	-1.24	-1.32

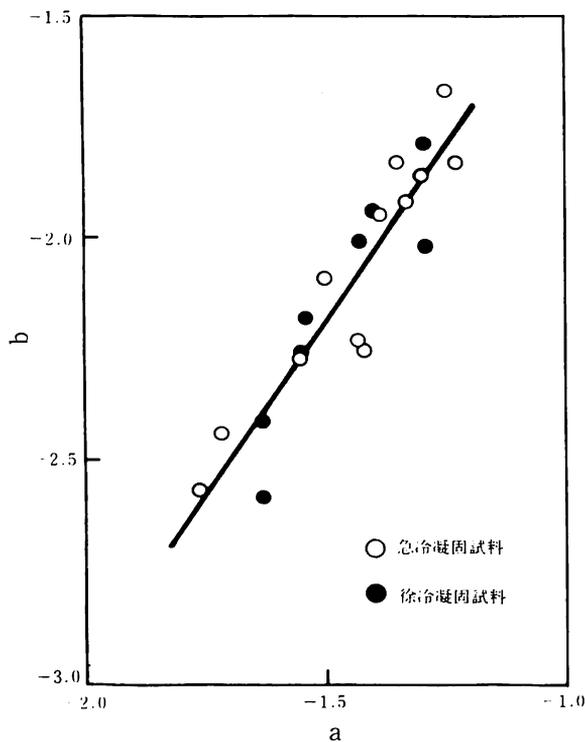


図 4 a と b との相関 (step 1)

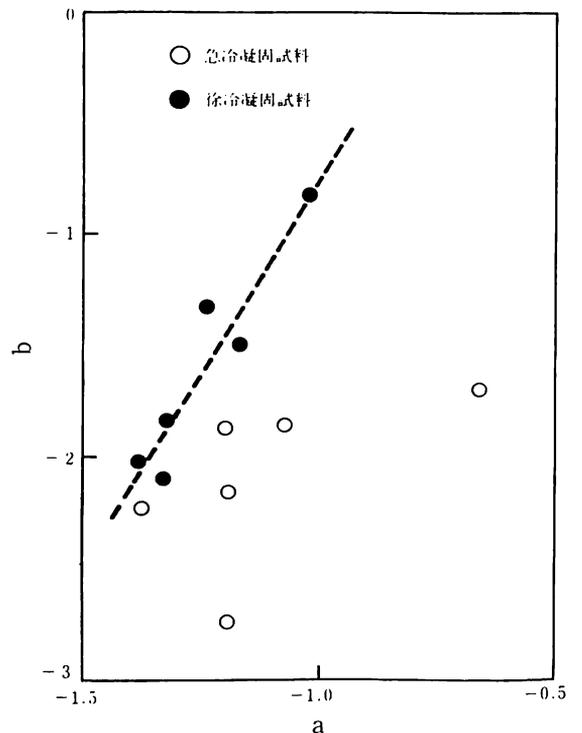


図 5 a と b との相関 (step 2)

4. ま と め

鉛あるいは鉛合金アノードの定電流分極開始直後に見られる電位停滞について調べたところ、純鉛および鉛—カルシウム合金では1つの停滞期を持つが、鉛—銀、鉛—銀—カルシウム合金では2つの停滞期を持つことがわかった。停滞電位から見て、純鉛および鉛—カルシウム合金の停滞は硫酸鉛の生成によるもので、鉛—銀、鉛—銀—カルシウム合金の最初の停滞は硫酸鉛の生成、二番目の停滞は硫酸銀の生成によるものと考えられる。またそれら2つの反応はいずれも溶解—析出型の機構によって進行するものと思われる。

硫酸鉛の生成に消費された電気量(Q)に及ぼす添加元素の影響については明瞭な傾向が見られないが、それでもいずれのアノードについても

$$Q = K_1 (K_2 \times i)^{1+a}$$

(i : 電流密度 K_1, K_2, a : 定数)

という形の式で表わすことができる。しかし硫酸銀の生成に消費された電気量は徐凝固試料についてのみ上式によって表わすことができ、急凝固試料については統一的に表すことはできない。

5. 謝 辞

本研究を行なうにあたり終始ご指導いただきました東北大学選鉱製錬研究所戸沢一光教授ならびに梅津良昭助教授に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 野坂, 秋田高専研究紀要, 21, 24 (1986).
- 2) 梅津, 野坂, 戸沢, 日本鉱業会誌, 101, 375 (1985).
- 3) N.A. HAMPSON and J.B. LAKEMAN, Surface Technology, 9, 97 (1979).