

博士学位論文審査要旨

2015年9月1日

論文題目: Development of Amorphous RuO₂-Ta₂O₅/Ti Anode for Oxygen Evolution in Electrowinning
(電解採取に用いる酸素発生用非晶質 RuO₂-Ta₂O₅/Ti 陽極の開発)

学位申請者: 張 天

審査委員:

主査: 同志社大学大学院理工学研究科 教授 盛満 正嗣

副査: 同志社大学大学院理工学研究科 教授 稲葉 稔

副査: 秋田製錬株式会社 焙焼硫酸部 部長 愛知 太郎

要 旨:

銅、亜鉛、ニッケル、コバルトなどの非鉄金属の製造には、鉱石から抽出した金属イオンを含む水溶液を電気分解する電解採取法が用いられているが、消費電力の削減と金属汚泥の抑制が大きな課題となっていた。本論文では、これらの問題を解決するため、従来用いられてきた鉛合金製の陽極に対して、チタン基板を混合酸化物で被覆した酸素発生用陽極について研究した。まず、Ru と Ta を含む前駆体溶液をチタン上に塗布し、これを熱処理して酸化物層を形成する熱分解法について、熱分解温度や金属組成が酸素発生に対する触媒活性に及ぼす影響を研究した。その結果、280℃以下で熱分解すると、RuO₂ と Ta₂O₅ の非晶質酸化物からなる触媒層が形成され、この構造によって結晶質の RuO₂ と Ta₂O₅ からなる触媒層に対して触媒活性が10倍以上向上することや、従来の鉛合金製陽極に比べて電解電圧が最大36%も低下し、電解採取における大幅な電力の削減が可能になることを見出した。同時に、このような触媒活性の向上は、RuO₂ ナノ粒子の形成によって酸素発生に対する有効表面積が著しく大きくなることや、ナノ粒子化が酸素発生の律速段階を変化させることによるものであることも明らかにした。また、金属汚泥の原因となる陽極への二酸化鉛の電着については、電解採取浴中に鉛イオンが含まれていても、非晶質酸化物からなる触媒層ではこの反応が完全に抑制され、金属汚泥が生成しないことを示し、その理由が酸素発生に対する過電圧は低下するが、二酸化鉛の生成に対しては反対に過電圧が増加するという、同一電極上で生じる可能性がある二つの反応の過電圧を独立に制御することができる特異なメカニズムであることを明らかにした。さらに、本論文では、開発した非晶質酸化物を触媒とする陽極の寿命試験の結果から、実用化が可能な十分な耐久性を有することも実証した。

よって、本論文は、博士(工学)(同志社大学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2015年9月1日

論文題目: Development of Amorphous RuO₂-Ta₂O₅/Ti Anode for Oxygen Evolution in Electrowinning
(電解採取に用いる酸素発生用非晶質 RuO₂-Ta₂O₅/Ti 陽極の開発)

学位申請者: 張 天

審査委員:

主査: 同志社大学大学院理工学研究科 教授 盛満 正嗣

副査: 同志社大学大学院理工学研究科 教授 稲葉 稔

副査: 秋田製錬株式会社 焙焼硫酸部 部長 愛知 太郎

要 旨:

本論文の提出者は、本学大学院理工学研究科数理環境科学専攻博士前期課程を2013年3月に修了し、同年4月に同大学院理工学研究科数理環境科学専攻博士後期課程に入学し、在籍中である。

本論文の主たる内容は、Proc. of Electrometallurgy 2012, pp. 29-34、Proc. of Copper 2013, Vol. 5, pp. 85-94などに掲載され、十分な評価を受けている。

2015年7月18日午後2時より1時間50分にわたって提出論文に関する学術講演会(博士論文公聴会)が開催され、種々の質疑討論が行われたが、本論文提出者の説明により十分な理解が得られた。講演会終了後、審査委員により論文に関連した諸問題につき、口頭試問を実施した結果、十分な学力を確認することができた。また、本論文提出者は英語による論文発表、口頭発表とともに語学試験(英語)にも合格しており、十分な語学力を有すると認められる。

よって、総合試験の結果は合格であると認める。

博士学位論文要旨

論文題目： Development of Amorphous RuO₂-Ta₂O₅/Ti Anode for Oxygen Evolution in Electrowinning
(電解採取に用いる酸素発生用非晶質 RuO₂-Ta₂O₅/Ti 陽極の開発)

氏名： Tian Zhang

要旨：

Electrowinning is one of the most important metal production processes, consuming significant amounts of electric energy worldwide. The total energy consumed by electrowinning in U.S.A is the order of 1-2 % of the total energy consumption, and this high energy consumption is caused by a high voltage of the electrolysis, which is mainly due to oxygen evolution reaction; it is the anodic reaction in electrowinning using sulfuric acid based solutions. In case of copper electrowinning, the overpotential of oxygen evolution is approximately 10 times larger than that of the cathodic reaction, *i.e.*, metal deposition, and accounts for 25-40 % of the total cell voltage, when the anode comprises lead alloys which have been employed for a long time. In addition, the electrowinning solutions contain metal ions such as Pb(II), Mn(II) or Co(II) ions as a minor component, and these ions are also oxidized on lead alloy anodes, which are unwanted side reactions and result in anodic deposition of PbO₂, MnOOH or CoOOH. Such oxide depositions further increase oxygen overpotential and reduce the anode's lifetime, since the deposited oxides have a low conductivity and a low catalytic activity for oxygen evolution. Therefore, reduction in oxygen overpotential and suppression of anodic metal oxide deposition are much important to realize a more energy-efficient electrowinning process which can reduce the energy consumption and less metal oxide sludge originated from deposited metal oxides.

Ruthenium oxide (RuO₂) is known as the most active metal oxide for oxygen evolution in aqueous solutions, and RuO₂-based coatings have been widely investigated as an oxygen evolution catalyst, in which thermal decomposition of a precursor solution is usually used to prepare such oxide coatings on a titanium substrate. While RuO₂-based oxide coated titanium electrode is known to be highly catalytic for oxygen evolution in acidic media, there has been no practical applications of the electrode in electrowinning. In addition, the effects of thermal decomposition temperature on the RuO₂-based coatings have hardly been examined. From the background mentioned above, I aimed in this thesis to investigate the characterization and performance of RuO₂-Ta₂O₅ coated titanium anodes prepared at different thermal decomposition temperatures and Ru:Ta mole ratios for electrowinning applications. The suppression effects to the anodic metal oxide deposition and the durability for oxygen evolution on these anodes were also studied.

RuO₂-Ta₂O₅/Ti anodes were prepared by thermal decomposition of precursor solutions containing Ru (III) and Ta (V). The temperature ranged from 260 °C to 500 °C, and the Ru:Ta ratio ranged from 30:70 mol% to 90:10 mol%. The characterization of the coatings was done with XRD, SEM and EDX. Voltammetric measurements were performed to obtain double layer charge, polarization curves, and Tafel

slope in acidic aqueous solutions. Constant current electrolysis was conducted to measure the cell voltage during electrowinning of zinc, copper, nickel and cobalt and to evaluate the durability for oxygen evolution in continuous electrolysis.

The catalytic coatings prepared consisted of a mixture of amorphous RuO₂ and Ta₂O₅, when the thermal decomposition temperature was 280 °C or less. SEM observation revealed that the oxide coating comprised nano particles of RuO₂ uniformly dispersed in amorphous Ta₂O₅ matrix. One of the most specialized points of such amorphous oxides was that nano RuO₂ particles induced the increase in effective surface area and change in rate determining step for oxygen evolution, resulting in a significant decrease in oxygen overpotential. The amorphous RuO₂-Ta₂O₅/Ti electrode prepared at 80 mol% Ru and at 260 °C was found to be the best performance for oxygen evolution; the oxygen overpotential was 0.20 V lower than that prepared at 30 mol% Ru and at 500 °C, the amorphous oxide anode showed the increase in overpotential of PbO₂ deposition. As a result, the difference between the onset potentials of oxygen evolution and PbO₂ deposition reached 0.58 V with amorphous RuO₂-Ta₂O₅/Ti anode, and it was revealed that the overpotentials of these two reactions occurring on the same anode were individually controlled; amorphous RuO₂ works to accelerate oxygen evolution and suppress PbO₂ deposition. The amorphous oxide anode further demonstrated that the cell voltage of zinc or copper electrowinning was successfully reduced by 0.7 V in maximum compared to lead alloy anode and showed a high durability for oxygen evolution even at a high current density like 5,000 A m⁻². In conclusion, the amorphous RuO₂-Ta₂O₅/Ti anode has a high possibility for a significant electric energy saving, suppression of anodic metal oxide deposition and a long lifetime in various kinds of electrowinning processes in which the anodic reaction is oxygen evolution.