

電極重量のその場測定装置の試作

野 坂 肇

Trial Production of an Aparatus for In-situ Measurement of Electrode Weight

Hajime NOZAKA

(2007年11月30日受理)

We made an apparatus for in-situ measurement of electrode weight using an electronic balance. Electric current is provided to an electrode passing in a mechanical part of the electronic balance and metal wire. Temperature in a laboratory is easy to change the weight apparently, so we must control the temperature precisely. In order to avoid this difficulty, another circuit and a hook must be added to a metal wire and an electrode. So we can unhook an electrode without interrupting electric current, clear the tare, and measure the weight of the electrode.

We have done a test run of the apparatus using Pb-Ag(0.8%) alloy anode. And we have measured the buoyancy brought by O₂ gas evolved at the anode, and the consumption of anode material. These considerations show that this apparatus could function sufficiently.

1. 緒 言

電解によって消耗するような工業用の電極材料の耐食性を評価する場合、その重量減少量が直接的な指標となる。この試験は、一般に、一定時間電解を行った後で電極を取り出し、その乾燥重量を測定するという方法で行われ、電極が定常状態に移行する前の Induction Period の存在はあまり考慮されない。この方法で Induction Period を明らかにするためには、前述の試験を電解時間を変えて何度か繰り返し返さなければならず、多くの時間と労力を費やすことになる。また、電極の洗浄、乾燥という操作を経ることにより誤差が生ずるおそれがある。

しかし、通電した状態で電極重量を測定する事ができれば、電解開始から定常状態に至るまでの重量変化を1回の試験で正確に知ることができ、耐食性の評価の精度を高めることができる。

電極反応により気体が発生する場合には電極に浮力が働き、電極重量の測定が妨害されることが予想される。しかし、浮力を測定することができれば、電極重量を正確に知ることができただけでなく、電極の変化に対して新たな知見が得られる可能性がある。

また、蓄電池の活物質は充電時あるいは放電時に

は別の物質に変化するため、重量の変化から充・放電反応に関する知見を得ることも可能である。

このように、電極重量のその場測定が可能になれば、電極反応を明らかにする上でいろいろな応用が考えられ、これまでとは異なる視点からの考察が可能になる。

電子天秤を利用した電極重量のその場測定は既に試みられているが、秤量に影響を及ぼさない電極への通電方法、長期間にわたる安定性など、解決しなければならない点が多い。今回、装置を自作し、通電した状態で電極の重量を測定してみたので、その結果を報告する。

2. 装置の試作

重量測定には電子天秤を使用することにした。今回は、床下秤量が可能で、RS232C インターフェースを装備しているザルトリウス社製 L420P 型を使用することにした。この天秤の読取限度は 1 mg である。試作した装置の概略を図 1 に示す。

2.1 電極への通電方法

電極重量のその場測定を困難にしている最大の課題は電極への通電方法である。電極を電子天秤の床

電極重量のその場測定装置の試作

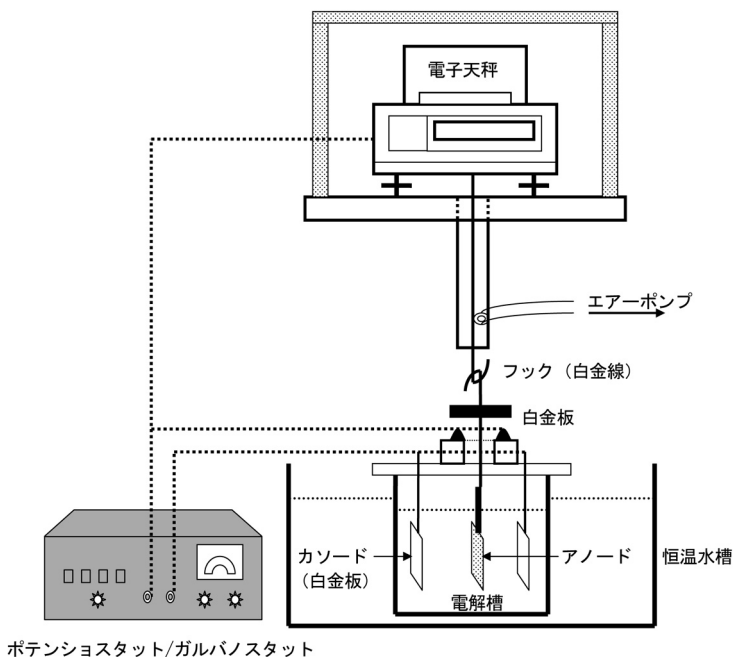


図1 装置の概略

下秤量フックから吊り下げることになると、電極を吊しているワイヤーに導線を接触させるという方法が簡単であるが、原理的に、秤量に影響を及ぼさないということは不可能である。

L420P 型の機械部分はすべて金属製で（図2）、ベース部分から床下秤量フックまで導通していることがわかった。そこでベース部分に電源の電極端子を接続し、床下秤量フックから金属ワイヤーで電極を吊すことにした。

しかし、この方法では電子天秤の電磁石およびそれを制御する回路の付近を電流が流れることになるため、正常な動作に影響を及ぼすおそれが生じる。そこで、非通電時と通電時（1.2A）の重量表示を1mg、10mg、100mg、1g、10g、100gの標準分銅を用いて比較したところ、両者とも正確な値を示し、全く影響を及ぼさないことがわかった。

2.2 温度変化の影響

通常、電子天秤は電源投入時に自動的に0点調整が行われ、温度変化に伴うドリフトは内部に組み込まれたプログラムにより自動的に補正される。また、風袋消去キーにより0点設定を行ってから重量を測定することができるので、温度変化の影響を考慮する必要は無い。

しかし、連続的に重量変化を追跡するため、温度変化の影響を調べてみた。その結果を図3に示す。室温を10℃上昇させると、最初天秤の表示は増加す

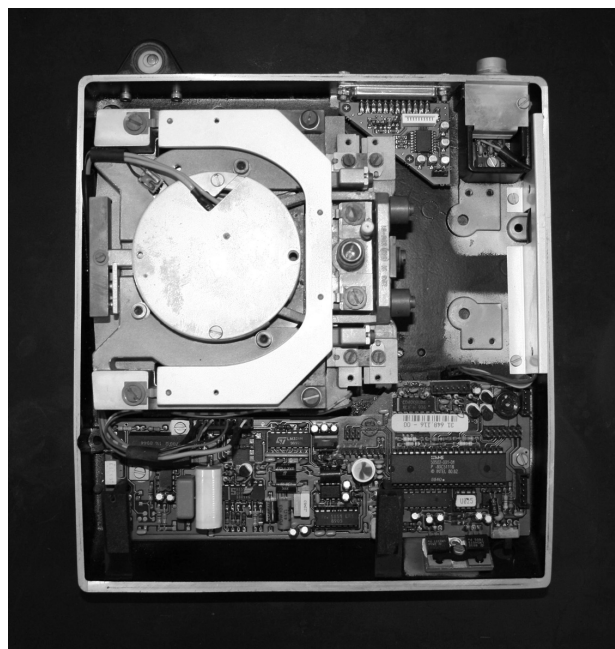


図2 電子天秤の内部

るが、その後減少に転じ、約-40mgで一定となった。

著者は以前から電子天秤を用いて連続的な重量測定を行っているが¹⁾、このような大きな変動は経験したことがなく、原因は不明である。

この装置を用いて1mgの精度で測定を行うためには温度変化を0.2℃以内に抑える必要があるが、

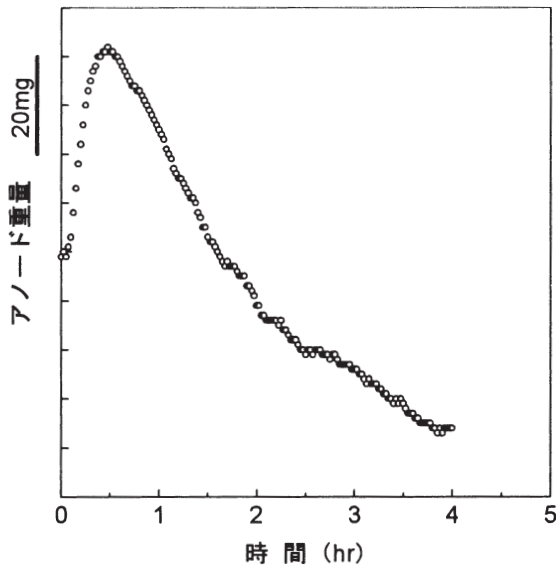


図3 温度変化に伴う見かけの重量変化

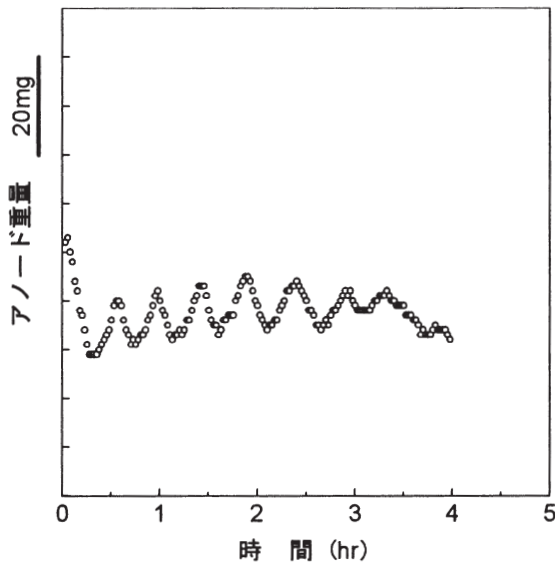


図4 温度変化に伴う見かけの重量変化

当初、実験室内の温度をエアコンで調節することにより対応できるのではないかと考えた。しかし、エアコンの動作に伴い重量に増減が現れ、温度制御が不十分であることがわかった(図4)。そこで、天秤の周囲を発砲スチロールの板で囲み、その中に一定温度の水を循環させ、送風用のファンをとりつけた。循環水の温度を室温付近に設定することにより温度を一定に保つことができ、数時間の範囲であれば正確な測定を行うことができるようになった。この時、電子天秤の自動温度補正プログラムが機能していると温度が安定したように見えることがあるので、この機能を解除しておく必要がある。

しかし、長期間に亘って一定温度で測定することは実質的に不可能で、気温の変化が大きい真夏や真冬では数時間でも困難であった。急激な重量変化を示さない場合には必ずしも連続的に測定する必要はなく、測定前に風袋消去ができれば温度変化の問題を解決することができる。そこで電極と金属製のワイヤーをフックで繋ぎ、一時的に電極を持ち上げて風袋消去を行うことにした。フックをはずすと通電が停止されることになるので、天秤を経由しない別の通電回路を付け加えた。フックから電極までの部分には、腐食と接触不良を防止するため、白金を用いた。

以上のようにして、数時間の測定であれば温度一定で連続測定を行い、それ以上の場合には風袋消去をしてから秤量するようになった。

2.3 天秤内での結露防止

電解槽の温度を一定に保つために恒温水槽を用いたところ、天秤の内部に結露がみられた。恒温水槽からの水蒸気が天秤内に入るのを防止するため、天秤台の穴にアクリル製のパイプを取り付け、さらにエアポンプでパイプ内に空気を吹き込んだ。その結果、天秤内の結露はみられなくなった。

2.4 天秤の制御

データの取り込みおよび風袋消去は、RS232C インターフェースを介してパソコンで行った。現在使用しているプログラムは著者が自作¹⁾したものであるが、データを表計算ソフトに取り込むことができる通信ソフトが市販されている。

3. 試験結果

本装置を用いて行った鉛-銀(0.8%)合金アノードの重量測定の例を以下に示す。アノード板の大きさは3 cm × 4 cm、厚さ1 mmで、電流密度50mA/cm²の定電流電解、電解液は硫酸水溶液(150 g/l)、温度は40℃である。電源は北斗電工株式会社製ポテンショスタット/ガルバノスタット HA303型を用いた。このアノードは表面にPbO₂を主体とする酸化物層が形成され、酸素ガスが発生する。

3.1 アノードの重量変化

図5に電解を開始したときの重量変化を示す。開始直後に約100mgの重量減少が観察されるが、これは発生した酸素ガスの浮力によるものと考えられる。その後の緩やかな重量増加は主に浮力の減少に

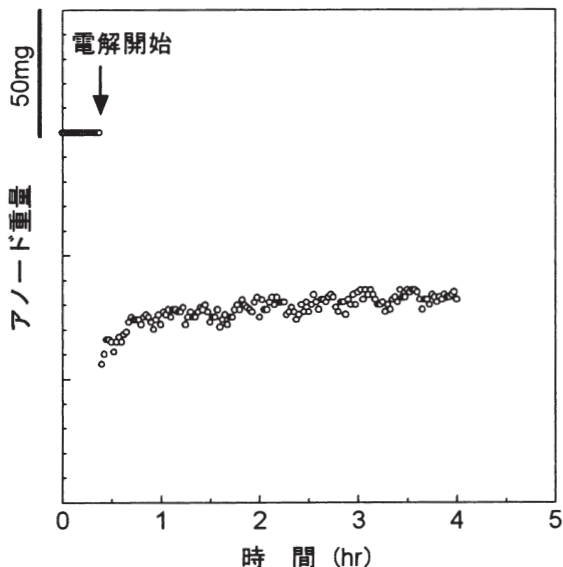


図5 電解開始後の重量変化

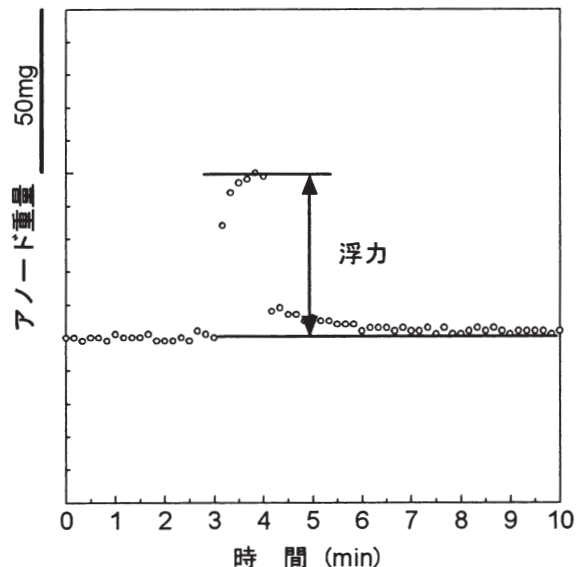


図6 通電を停止したときの重量変化

よるものと思われる。また、重量変動の幅が大きく、アノード板上で気泡が大きく成長してから断続的に離脱してものと思われる。

3.2 浮力の測定

図6は24時間電解した後1分間通電を停止したときの重量変化を示したものである。これより浮力は50mgと見積もられ、その後2週間はほぼ一定の値を示した。

3.3 アノードの消耗量

図7はアノード重量の24時間毎の減少量を示したものである。酸素ガスによる浮力は電解開始24時間以降50mg一定であることがわかったので、これはアノード重量の減少量といえる。約10日後に一定の減少率を示すようになり、定常状態に達したと予想される。これは、著者が PbO_2 の固着量を測定したときの結果²⁾とほぼ一致する。

4. 結言

今回試作した装置は電極重量のその場測定において十分な精度を有し、重量変化を伴う電極反応、電極の表面状態の変化等を明らかにする上で有効な手段であると考えられる。

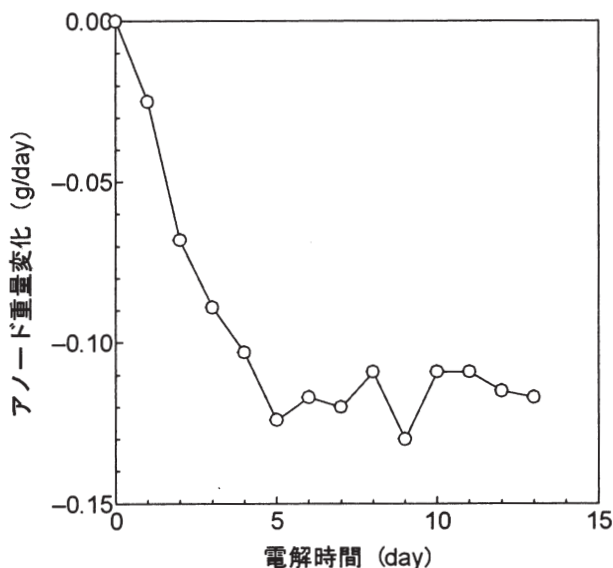


図7 アノード重量の減少量

5. 参考文献

- 1) 野坂, 藤田, 傳井: 秋田工業高等専門学校研究紀要, 32, 26 (1997)
- 2) 野坂: 東北大学学位論文 (1996)