

# 電流遮断法による鉛合金アノードの電気化学的特性の解析について

野 坂 肇

## On the Analysis of the Electrochemical Property of the Lead Alloy Anode by the Current Interrupter Method

Hajime NOZAKA

(平成元年10月31日受理)

A quantitative analysis of the electrochemical property of the lead alloy anode was carried by the current-interrupter method. Potential decay curve obtained followed the theoretical formula in a proper time range, and allowed to evaluate the transfer coefficient (a), the exchange current density (i<sub>0</sub>) and the differetial double-layer capacity (Cd).

These values of the electrochemical properties were reasonable compared with the data reported before.

### 1. 緒 言

硫酸水溶液中における鉛合金アノードの挙動については多くの研究者によって報告がなされているが、アノード表面の特性について定量的な扱いをしたものは多くない。著者ら<sup>1)2)</sup>も、アノード表面のX線回折・電子顕微鏡による観察などによって、アノード表面の特性に及ぼす合金元素の影響について明らかにしたが、定量的な検討を加えるまでには至らなかった。しかし、定性的な測定結果と定量的な特性値とを対応させておくことは電極の特性を論ずる上で重要なことであると思われる。

また工業的にも、電気化学的な特性値の解析方法を確立しておくことは電極の状態を知る上で大切なこととなっている。

そこで今回は鉛合金アノード表面の特性について定量的な解析を試み、既に明らかとなっている表面状態の違いとの対応について検討を加えた。

電極表面の電気化学的特性値としては一般に二重層容量 (Cd)、交換電流密度 (i<sub>0</sub>)、通過係数 (a) などがあるが、これらの特性値を求める方法としては交流分極法、電流遮断法の2つがある。

交流分極法は電解電圧に数mVの交流を重畳して測定を行うため、電解を中断する必要がないが電気的ノイズのレベルを低く押さえなければならない。

電流遮断法は電解を瞬時中断しその時の電位変化から特性値を求めるため、電解の中断がアノードに

影響を及ぼす恐れがあるが電気的ノイズの影響は比較的小さい。

著者は以前交流分極法による解析を試みたが、電気的ノイズの妨害が大きく測定が困難であった。そこで今回は電流遮断法による解析を試みることにした。

### 2. 理 論

電流遮断法による解析法については増子ら<sup>3)</sup>が明らかにしている。それによると過電圧(η)と電解電流密度(i)とがターフェル型の関係にありη≫0でしかもΔη≫0の場合には

$$\eta = (RT/anF) \ln \{ (Cd/i_0) (RT/anF) \} - (RT/anF) \ln t \quad \dots (1)$$

と近似できるとされている。したがってln tに対してηをプロットすることにより直線の傾きと切片とから(RT/anF)および(Cd/i<sub>0</sub>)を求めることができる。ここで

$$R; \text{気体定数} \quad T; \text{温度 (K)} \quad n; \text{電子数} \\ F; \text{ファラデー定数} \quad t; \text{時間} \\ \text{また } i = i_0 \exp(anF \eta / RT) \quad \dots (2)$$

という関係式からi<sub>0</sub>そしてCdを求めることができる。

### 3. 実験方法

実験に使用したアノード材は鉛-銀(0.4%)合金

電流遮断法による鉛合金アノードの電気化学的特性の解析について

で、急凝固試料(RC)と徐凝固試料(SC)とについて測定を行った。またアノード表面は2.5 cm × 2.5 cmの大きさ(両面)で、実験に供する前にエッチング(酢酸3:過酸化水素水1)、超音波洗浄を行った。

対極には2.5 cm × 2.5 cmの大きさの白金板を2枚使用し、アノードを両面から狭むように配置した。

電解液は硫酸水溶液(150 g/ℓ)とし、温度は40°C、電流密度は0.05 A/cm<sup>2</sup>とした。

また比較電極には硫酸第一水銀電極を使用した。(電位は特に断らない限り硫酸第一水銀電極基準で表すことにする。)

電流遮断装置としてはガルバノスタット(北斗電工(株) HA-303)にファンクションジェネレーター(北斗電工(株) HB-105)を接続して使用した。また電位変化はデジタルメモリー付きペンレコーダー(理化電機(株)製)を用いて記録し、記録紙から電位を読み取った。

4. 結果および考察

図-1に電流遮断法による電位変化の一例を示す。電流遮断法では遮断時間を1 msec程度に選ぶのが一般的であるが、この系では1 msec程度の遮断時間では電位変化はほとんど観測されず、解析可能な電位変化を得るためには少なくとも0.1 sec程度の遮断時間を要することがわかった。またこのことが鉛合金アノードについて電気化学的解析が進展していない一因であると思われる。

図-2に電位(E) - ℓntプロットの一例を示す。遮断時間0.5秒全体についてみると必ずしも直線関

係を示してはいないが、直線近似が可能であると思われる部分(t = 0.05 ~ 0.25)に最小二乗法を適用することによって(RT/anF) および(Cd/io)を求めた。

以上の方法によって求めた(an), io, Cdを表-1に示す。

急凝固試料については測定を2度行い、再現性があるかどうか調べた。その結果(an)については非常に良い再現性が得られたが、ioおよびCdについてはやや再現性に乏しいことがわかった。

しかし急凝固試料と徐凝固試料とを比較すると、急凝固試料では(an) = 0.45 ~ 0.49, io = 2.48 × 10<sup>-5</sup> ~ 4.26 × 10<sup>-5</sup> (A/cm<sup>2</sup>)、徐凝固試料では(an) = 0.55 ~ 0.66, io = 5.46 × 10<sup>-6</sup> ~ 2.51 × 10<sup>-5</sup> (A/cm<sup>2</sup>)と、明瞭な差がみられる。これはアノードの表面状態の違いを反映したものと考えられ、これまでに明らかにしてきた定性的な違いを特性値と対応させることにより表面状態の定量化が可能であると思われる。

P. Cassonら<sup>4)</sup>は二酸化鉛電極について交流分極法による測定を行い、a ≃ 0.3, io = 2.4 × 10<sup>-5</sup> (A/cm<sup>2</sup>)という値を得ている。また他の研究者によると<sup>4)</sup> io = 3.2 × 10<sup>-4</sup> (A/cm<sup>2</sup>)あるいはio = 1.5 × 10<sup>-5</sup> (A/cm<sup>2</sup>)とも言われている。

P. Cassonらが報告しているように硫酸水溶液中における反応が2電子交換反応であるとする、本実験ではa = 0.23 ~ 0.33となりP. Cassonらの結果と一致する。

またioに関しては、徐凝固試料においてやや小さな値が得られているが急凝固試料では他の研究者らの結果とほぼ一致する。

Cdに関してはP. Cassonらが3時間の電解で40 ~ 140 (μF/cm<sup>2</sup>)と報告しているが本実験結果とは大き

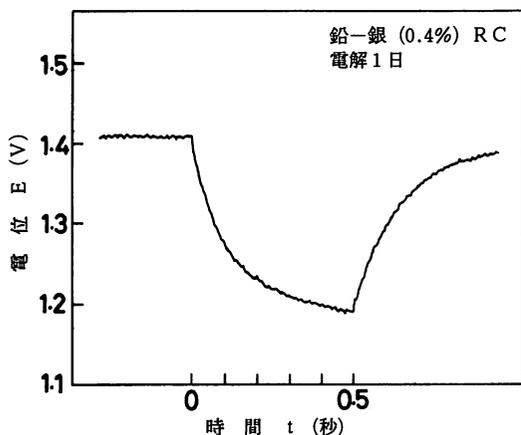


図1 電流遮断による電位変化曲線

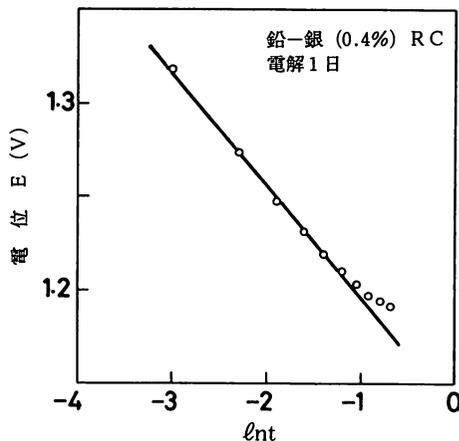


図2 E - ℓnt プロット

表一 各特性値の計算結果

(日)	鉛—銀(0.4%) RC 1回目			鉛—銀(0.4%) RC 2回目			鉛—銀(0.4%) SC		
	(a n)	$i_o \times 10^5$ (A/cm <sup>2</sup> )	Cd $\times 10^2$ (F/cm <sup>2</sup> )	(a n)	$i_o \times 10^5$ (A/cm <sup>2</sup> )	Cd $\times 10^2$ (F/cm <sup>2</sup> )	(a n)	$i_o \times 10^5$ (A/cm <sup>2</sup> )	Cd $\times 10^2$ (F/cm <sup>2</sup> )
1	0.46	3.70	1.48	0.46	2.87	0.96	0.63	0.55	0.78
2	0.47	3.77	2.06	0.45	3.98	1.31	0.55	2.51	2.31
3	0.47	4.26	2.54	0.45	4.33	1.58	0.56	1.97	2.64
4	0.49	3.65	3.05	0.47	3.01	1.27	0.61	1.00	2.65
5				0.48	2.48	1.32	0.57	1.75	3.24
6				0.45	3.98	1.60	0.60	1.41	3.98
7				0.47	3.06	1.53	0.61	1.23	4.00
8							0.66	0.62	3.99
9							0.63	0.98	4.35
10							0.64	0.78	4.09
11							0.61	1.23	4.88
12							0.63	0.83	4.15
13							0.63	0.98	4.89

く異なっている。 $7.75 \times 10^{-3} \sim 4.89 \times 10^{-2}$  (F/cm<sup>2</sup>) という値は一般的に大きすぎると思われるが、錦ら<sup>5)6)</sup>の報告に見られるように  $Cd = 1.3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$  (F/cm<sup>2</sup>) という場合もあるので、今後さらに検討する必要があるものと思われる。

今回用いた解析方法では、(1), (2)式から分かるように、各特性値を計算する上で過電圧( $\eta$ )の値を必要とする。今回は標準電位( $E_o$ )を次の反応式をも  $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$   $E_o = 1.685$  (V vs NHE, 25°C) とに計算して  $E_o = 1.612$  (V vs NHE) とした。しかし、アノードでの主反応は

$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$   $E_o = 1.229$  (V vs NHE, 25°C) であり、標準電位の値については今後さらに検討が必要と思われる。

錦ら<sup>5)6)</sup>は過電圧などの値を必要としない解析法を提案しているが、本実験で得られたデータに適用してみたところ良い結果は得られなかった。錦らの解

析法の基本式は増子らのそれと全く同一であるのでいずれの解析法を用いても同じ結果が得られるものと考えられる。したがってこのことについての検討も必要と思われる。

5. 参考文献

- 1) 梅津、野坂、戸沢、日本鉱業会誌、101, 377(1985)
- 2) 梅津、野坂、戸沢、資源・素材学会誌、105, 249(1989)
- 3) 高橋、増子、工業電解の化学
- 4) P.Casson, N.A.Hampson and M.J.Willars, J.Electroanal.Chem., 21,97(1979)
- 5) 錦、青木、徳田、松田、電気化学, 54,596(1986)
- 6) K.Aoki, Y.nishiki, K.Tokuda and H. Matsuda, DENKI KAGAKU, 55,34(1987)