

海底電位差計の開発：電極の製作

東京大学地震研究所 浜野 洋三

行武 毅

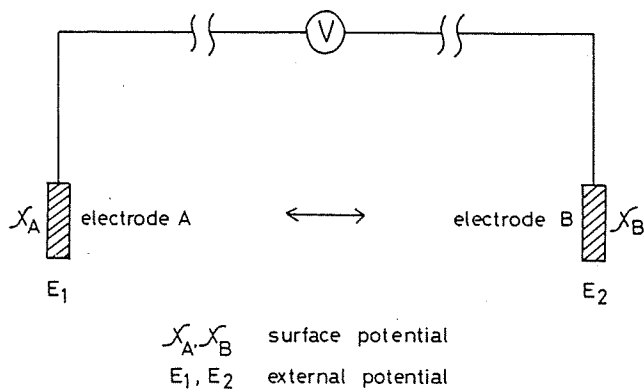
東京大学海洋研究所 瀬川 爾朗

1. はじめに

海底磁力計は米国、カナダ、日本の三国で開発、製作され、海底観測が実施されている。我々は1981年夏の日米科学協力事業による東北宮古沖の日本海溝を横切る北緯39度30分の測線での米国スクリップス海洋研究所との協同観測¹⁾以後、毎年日本周辺海域での海底磁力計による観測を行ってきた。しかし海底下の地下電気伝導度分布を求めるには、海底での電位差変化の同時観測が望ましい。海底電位差計が現在実用化されているのは米国スクリップス研究所のみである。²⁾海底電位差計を製作する上での最大の問題点は、海底環境下で安定に作動する電極を得ることが困難なことである。我々は現在海底電位差計を開発中であるが、本稿では、何故電極が重大問題であるかを述べ、我々の新しい電極を紹介する。

2. 平衡電極

我々が測定しようとするのは、海底直上の海水中の水平2成分の電位差の時間変化である。



$$\begin{aligned} \Delta V &= (E_1 + X_A) - (E_2 + X_B) \\ &= (E_1 - E_2) + \underline{(X_A - X_B)} \end{aligned}$$

第1図 電位差測定の際の電極間電位差 (ΔV) と外部電位差 ($E_1 - E_2$) の関係

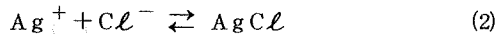
自己浮上型の電位差計の場合、電極間隔は数m以下であり、測定される信号の振巾は μV の程度である。海水中の電位差を測定するには第1図に示すように、2地点に電極を置き電極間の電位差をはかる。電極及び測定系は一般に金属でできており、内部では電荷は電子により運ばれる。これに対して海水中での電荷の

移動はイオンの動きによる。電極と海水との境界ではイオンと金属の間で電子のやりとりを行い、このための仕事を必要とする。従って海水の電位と金属の内部電位とは一致せず、この差を表面電位と呼ぶ。我々の測定できるのは電極間の内部電位の差であり、これは2地点の海水の電位差と2つの電極の表面電位の差を加えたものである。両電極の表面電位が同じであれば、もちろん正しい電位差を測定できる。しかし表面電位の大きさは1Vの程度であり、測定信号が μV の程度であるので、表面電位の 10^{-6} 程度のバラツキが測定に大きな影響を与える。表面電位は海水中の金属イオンの濃度によって大きく変化する。金属の単体を電極として用いた場合、電位差を測定するために電流を流すことにより各電極のまわりの金属イオンの濃度が変化し、表面電位が異なってくる。このため正しく海水間の電位差を測定することは不可能となる。一般に化学や生物の実験では電極として白金を用いる。白金は化学的に不活性で変化しにくい、数 μV 以下の信号を長期にわたって測定しようとする、上に述べた理由から無理がある。

表面電位の電極によるバラツキをなくし、時間的にも変化しないようにするためには、金属電極のまわりの金属イオンの量を一定に保つ必要がある。このため金属と同じ金属の化合物からなる複合電極が作られており、金属イオンの量を一定にする性質があるところから平衡電極と呼ばれる。この例として銀電極と銀・塩化銀電極について説明する。銀電極を考えると、電極と海水との境界での反応は



となり、電流が流れるに従ってそれぞれの電極で Ag^+ イオンが生成したり、 Ag として析出する。これによって表面電位が変化する。銀・塩化銀電極では、銀のまわりの海水が塩化銀(AgCl)で飽和している。 AgCl は



の反応により、海水中の Ag^+ イオンの濃度を一定に保とうとする。上の2式を加えると、銀・塩化銀複合電極での電極反応は



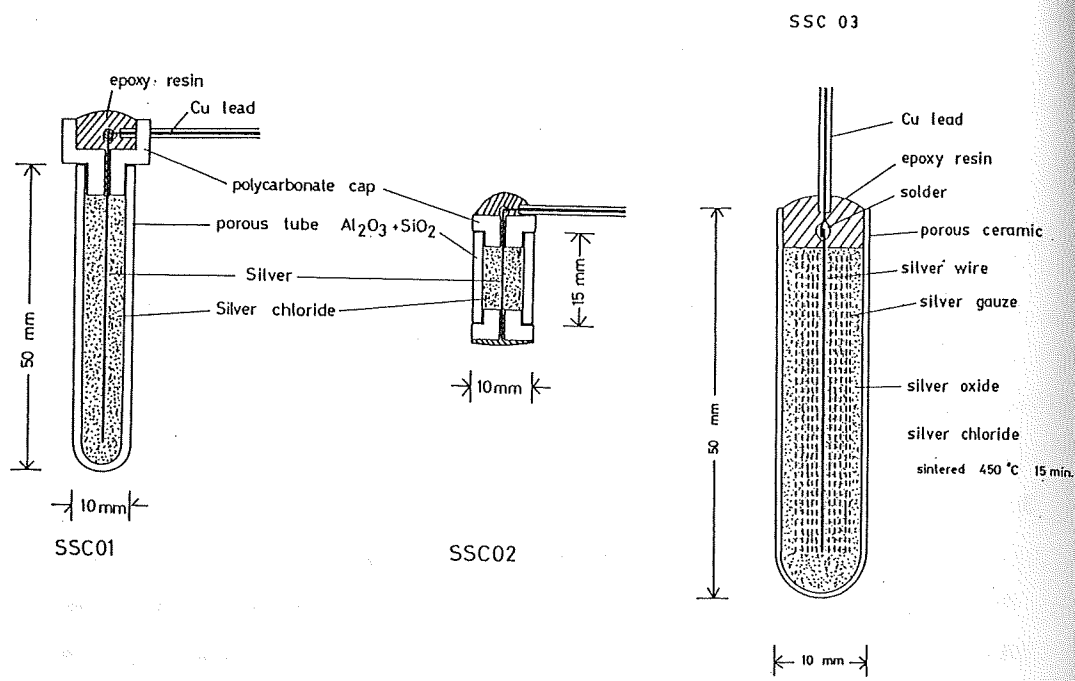
と表わされる。従ってこの電極と海水の間に電荷のやりとりがあっても Ag^+ イオンの量は変化せず、銀の内部電位と海水の電位との差は一定となる。このような工夫がされた平衡電極は銀・塩化銀電極以外にも多くある。しかし、海洋観測では銀・塩化銀電極が最もよい性質を持つとされている。海水中の測定では、(1) 海水中では塩素イオンが最も多い陰イオンであることから、金属化合物としては塩化物が望ましい、(2) 常に飽和状態を保つためにこの塩化物は水に対して難溶性であること、(3) 金属は海水に溶けにくく、かつ純粋なものが得られる必要が

ある、(4) 電極材料が極めて高価なものでないこと、等の条件を満たす必要があり、現在のところ銀・塩化銀電極以外の電極は見つからない。従って我々も銀・塩化銀電極を用いて電位差計を製作することとした。しかし、平衡電極である銀・塩化銀電極であればどのようなものでも海底電位差の測定が可能であるというわけでは決してなく、電極を構成する銀、塩化銀及び電極容器の配置、量等を考慮することにより、望ましい電極を製作する必要がある。このことは陸上での電位差変化観測のための電極の場合にも同じであって、電極の材料物質の種類だけでは電極の良否は決定できないと考えられる。次節では我々が製作した銀・塩化銀電極を説明する。

3. 銀・塩化銀電極

銀・塩化銀電極は pH 測定やイオン濃度測定のための標準電極として用いられ、GEK等の海洋観測にも使われており、いろいろな形態のものがある。多くの銀・塩化銀電極では銀線のまわりに AgCl が皮膜としておおっている。スクリップス海洋研究所の海底電位差計でも銀・塩化銀電極が用いられており、電極開発の経過は Filloux³⁾ により述べられている。彼によれば、上記の皮膜型の電極は、長期間の観測中に海水によっておこされるためドリフトの原因となる、ということである。我々の製作した電極は第 2 図に示すが、最初の電極 (SSCO1) はスクリップス研究所の電極と同じように粉末の AgCl を用いている。

SSCO1 銀・塩化銀電極では中心にある銀線のまわりに塩化銀の粉末がつめてある。外側の容器は空隙率 40% の F 素地のセラミックでできており透水性がある。この電極を多数個製作し、海水をいれた同一の容器内にいれた時、電極間の電位差は表面電位のバラツキを表わしている。SSCO1 型の電極での電位差は平均が 1 mV 程度であった。白金及び銀の金属単体の電極では、電位差は数 10 mV から 100 mV 以上であり、平衡電極の利点があられている。しかしこの SSCO1 型電極の最大の難点は人工的な擾乱に対する反応であった。片方の電極を接地するとこの電極の電荷量は平衡状態から変化する。その後他の電極との電位差を測定すると大きな値を示し、数時間から数日の時間の後に接地前の元の値に復帰する。これは前節で述べた電荷量の平衡状態からのずれを回復する電極反応が遅いことを示している。この電極を海底観測に用いた場合、設置の際の擾乱の影響が長期間のドリフトとしてあらわれる可能性があり、電極として好ましくない。電極反応は銀の表面でおこるから、反応速度を速くするためには銀電極の表面積を増大させる必要がある。SSCO2 型電極は SSCO1 型電極を小型化したものであり、上記の性質は改善されない。従って我々の最終モデルである SSCO3 型電極では、全体のサイズを同一に保ったままで銀表面積を飛躍的に増加させることをめざした。

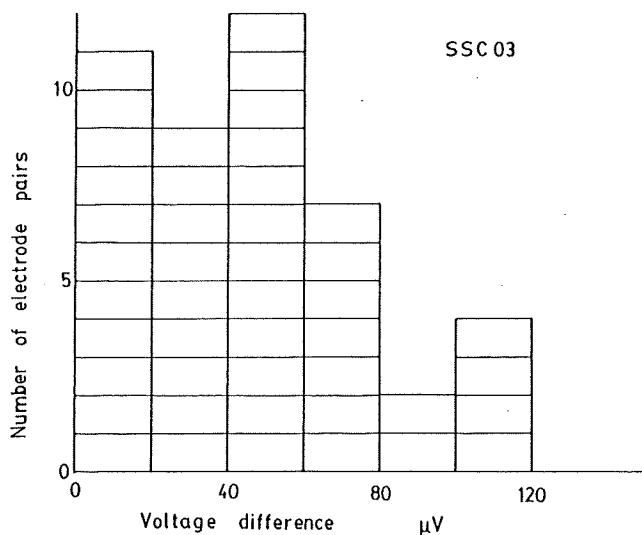


第2図 今までに製作した銀・塩化銀電極

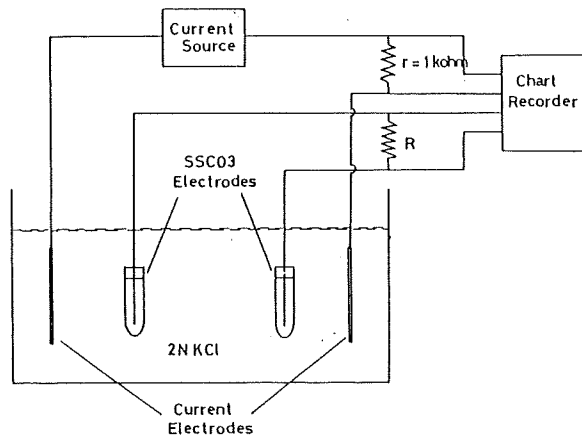
第2図に示すようにSSCO3型電極では銀表面積を増すため、まず銀線のまわりに銀のメッシュを巻きつける。まわりには塩化銀ではなく、塩化銀と酸化銀の混合物をつめる。塩化銀と酸化銀粉末の混合比は重量比にして1:2を用いた。この混合物は蒸留水によってペースト状にして、銀電極のまわりにぬりつけ、セラミック容器にいれられる。その後450℃で15分間加熱して焼結を行うことにより電極が完成する。塩化銀と酸化銀の混合比、加熱温度及び時間はよい性質を持つ電極が得られるように経験的に決められるものであるが、加熱温度は酸化銀の分解温度より高く、塩化銀の熔融温度より低い必要がある。加熱により酸化銀が分解して銀粒子が析出し、銀メッシュのまわりに焼結されることが銀表面積を増加させる。

加熱時間が長すぎると焼結が進んで銀粒子が大きくなって表面積が減少し、加熱時間が短いと銀粒子の焼結が進まず互いにつながらないので表面積はやはり増加しない。このタイプの電極はKeston⁴⁾により最初に述べられた。彼は同じような製法でよう化銀電極を作ったが、この電極は稀薄溶液の電位差の観測によい性質を示した。

同時に作成したSSCO3型電極を同一の溶液(2N KCl)中に入れた時の電位差の測定結果を第3図のヒストグラムに示す。電位差の平均値は100μV以下であり、SSCO1型に比



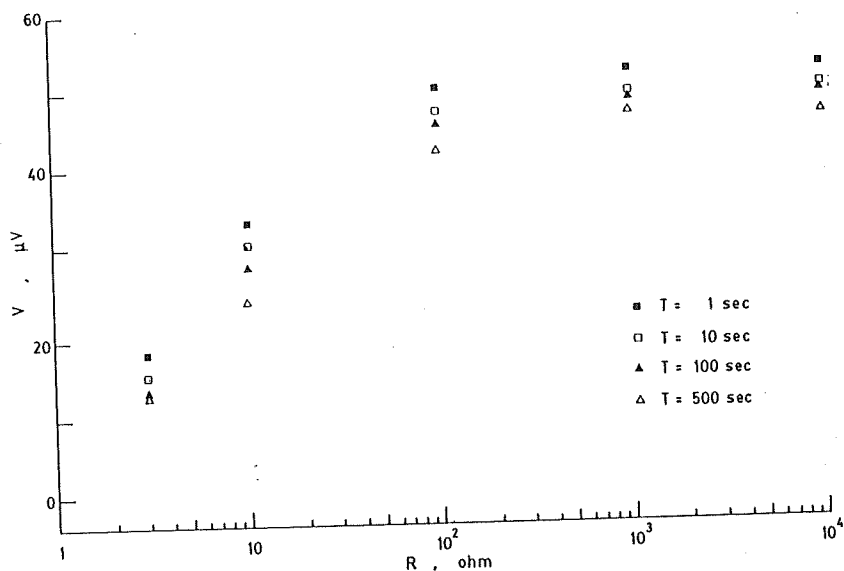
第3図 銀・塩化銀電極 SSC03 の電位差分布



第4図 電極特性を調べる実験の配置図

較すると1桁程度小さくなっている。この結果は電極の製造過程がバラツキの少ない電極を得るのに適していることを示す。SSCO3型電極の特性をテストするために、第4図に示す実験を行った。2N KCl溶液中に交流電流を流し内部に周期的に変化する電位勾配を作る。内部の2地点にSSCO3型電極を置き、電極間の電位差を測定する。電位差はチャートレコーダに書かれるが、この時の入力インピーダンス(R)を変えて測定を行う。Rが十分大きい場合には電極間に流れる電流は小さく、電流によって生じた過剰のイオンは電極反応によって取り除かれる。

この場合には電極間電位差は外部溶液中の電位差を正しく表わす。しかしRを小さくすると電極間電流は増加しイオンの生成率が大きくなる。もし電極反応がイオンの生成率に追従できなくなると、電極間電位差は正しい値を示さなくなる。第5図に実験結果を示す。交流電場の周期は1秒から500秒の範囲で変化させ、入力抵抗Rは10KΩから3Ωまで調べた。電極の位置での溶液中の電位差は50μV程度としたが、電流電極と溶液との反応により、この値は周期によって多少変わってくる。図からもわかるように、どの周期についても入力抵抗が100Ω以上であれば電位差をほぼ正しく測定できることがわかる。実際の海底電位差計の入力インピーダンスは100KΩ以上



第5図 第4図に示す実験の結果を示す

にでき、測定信号の振巾も通常は $50 \mu\text{V}$ 以下であるので、この電極により海底での電位差測定が可能であると考えられる。

4. おわりに

海底電位差計に用いる電極としては、室内実験の範囲内ではほぼ満足のいくものが得られたと考えている。しかし実際の海底観測では室内実験からは予期できない環境変化や擾乱が起る可能性があり、海底電位差計開発の次の段階としては、海底観測を実際に行う必要があると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 行武毅, J.H.Filloux, 瀬川爾朗, 浜野洋三, 歌田久司, 小林和男, 日米科学協力事業による日本海溝周辺海域での電磁気観測, CA研究会報告, 1982年, 69-76.
- 2) J.H.Filloux, Magnetotelluric exploration of the N. Pacific, progress report and preliminary soundings near a spreading ridge, Phys. Earth Planet. Interiors, 25, 1981.

- 3) J.H.Filloux , Techniques and instrumentation for study of natural electromagnetic induction at sea , Phys, Earth Planet. Interiors, 7, 323-338, 1973.
- 4) A.S.Keston, A silver-silver bromide electrode suitable for measurements in very dilute solutions, J.Amer. Chem. Soc., 57, 1671-1673, 1935.