

氏名(本籍)	山田芳文(長野県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第285号
学位授与年月日	昭和46年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)電気及通信工学専攻
学位論文題目	電解液中の電極界面現象を用いた電子装置に 関する研究 (主査)
論文審査委員	教授 松尾 正之 教授 上領 香三 教授 西沢 潤一

論文内容要旨

第1章 緒 論

本章においては従来の電気化学的電子装置の研究を概観し、電気化学的電子装置の特徴とその問題点をあげた。一般に電気化学的電子装置は高い周波数では動作しないものが多いが、低周波帯から超低周波帯における装置としては、いくつかの優れた面があり、その方面での応用に大きな期待が持たれる。

第2章 電極界面現象の電気的特性

電気化学的電子装置は、電極界面での電気化学的現象を応用するものが多い。電極界面現象に基づく電気的インピーダンスは、ファラデーインピーダンスと電極界面電気二重層容量によるインピ

ーダンスから構成される。従来の電気化学的電子装置の多くはファラデー電流に基づく現象を応用している。これに対し、電極界面電気二重層容量に着目した装置は全く考えられたことがないと言ってよい。電極界面電気二重層容量はおよそ数 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上と極めて大きく、この電気二重層容量の応用により低周波帯から超低周波帯におけるフィルタ等を極めて小形に作ることもできる可能性を持つ。(第3章においてこの電気二重層容量を応用した新しい電気化学的電子装置を提案する。)次で電気化学的電子装置構成のために必要な電極の条件について述べ、また第3章・第4章で述べる電解液分布RC装置を設計する際の基礎となる分極性電極の電極界面電気二重層微分容量 C_d とその $\tan\delta$ 、および入、出力電極として用いる非分極性電極のインピーダンス特性等について実験的に検討を行なった。すなわち1N KCl液中での分極性電極としてのAu電極の微分容量 C_d とその $\tan\delta$ 、ならびに非分極性電極としてのAg-AgCl電極の化成条件とインピーダンスの関係につき、測定を行なった。さらに第3章の試作電解液分布RC装置の出力開放電圧伝達特性の測定から、Au電極の微分容量 C_d とその $\tan\delta$ を求め、その温度係数を求めた。それらの結果の概略を示すと、

- (1) 10Hz \sim 10KHzにおいては $C_d = 100 \sim 200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (0 Volt vs Ag-AgCl)程度であり、また $\tan\delta = 0.3 \sim 0.5$ 程度となる。(なお不純物等の吸着によると思われる経時変化が若干見られる。)
- (2) 試作電解液分布RC装置におけるAu電極の C_d 及びその $\tan\delta$ の温度係数は1.0Hz \sim 100Hz程度の周波数帯において常温付近で $\alpha_T^{C_d} \approx 2 \sim 6 \times 10^{-2} \text{ deg}^{-1}$ 、 $\alpha_T^{\tan\delta} \approx 1 \sim 2 \times 10^{-2} \text{ deg}^{-1}$ 程度である。
- (3) 1N KCl液中でのAg-AgCl電極インピーダンスの周波数依存性はあまりなく、抵抗性に近いインピーダンス特性を示し、 \sim 数Coulomb/cm 2 程度の化成では、 \sim 数 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度のインピーダンスを持つ。

第3章 電解液分布RC装置の試作

本章においては電解液中の電極界面電気二重層容量に着目し、拡がりを持たせた全く新しい電気化学的電子装置である電解液分布RC装置を提案した。ここで提案する電解液分布RC装置は図1・図2に示す溶液抵抗を利用する形式の装置及び高抵抗性分極性電極の電極抵抗を利用する形式の装置の二種類である。

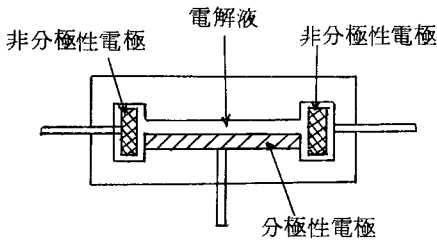


図1 溶液抵抗を利用した装置の構成模式図

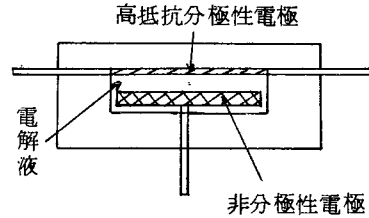


図2 電極抵抗を利用した装置の構成模式図

既に述べたように電解液における電極界面電気二重層容量は極めて大きいため、電解液分布RC装置により低周波帯から超低周波帯にかけてのノッチフィルタ等を極めて小形に、しかも素子数も少なく、容易に構成できる。次で溶液抵抗を利用した装置について一般的な解析を行ない、これに基づき装置を試作し、その特性の測定を行ない、分布RC装置として予想通りの結果を得た。普通用いられる分布RC装置は、抵抗体・誘電体の蒸着化成等により作られる。このような分布RC装置においては誘電体の損失はほぼ無視でき、分布コンダクタンスを考慮する必要がなく、従来分布コンダクタンスも考慮に入れた取扱いはなされなかった。

電解液分布RC装置においては電極界面電気二重層容量の $\tan \delta$ が大きいことから、分布コンダクタンスも考慮に入れる必要があり、ここではそれを考慮した解析を行なった。均一分布形電解液分布RC装置のZパラメータは次式のようになる。

$$\left\{ \begin{array}{l} Z_{11} = Z_{22} = \frac{rl}{\sqrt{\frac{\omega}{\omega_0}} (\theta + j \frac{1}{\theta})} \coth \sqrt{\frac{\omega}{\omega_0}} (\theta + j \frac{1}{\theta}) \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Z_{21} = Z_{12} = \frac{rl}{\sqrt{\frac{\omega}{\omega_0}} (\theta + j \frac{1}{\theta})} \operatorname{cosech} \sqrt{\frac{\omega}{\omega_0}} (\theta + j \frac{1}{\theta}) \end{array} \right. \quad (2)$$

ただし $\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{rc l^2}{2}$, $\tan \delta = \frac{g}{\omega c}$, $\theta = \sqrt{\tan \delta + \sqrt{1 + \tan^2 \delta}}$

r : 単位長当りの抵抗 , c : 単位長当りの容量 , g : 単位長当りの損失コンダクタンス
 l : 電解液分布RC装置長

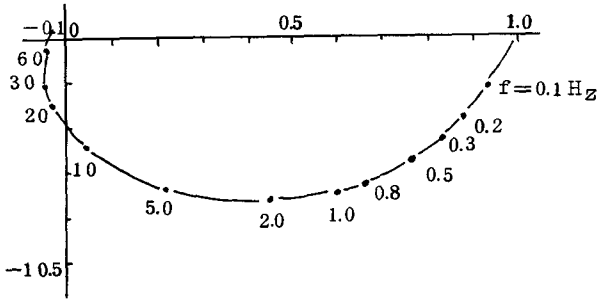


図3 試作した装置の出力開放電圧伝達特性

一方(3)式から装置に組込んだ状態での電極界面電気二重層微分容量 C_d とその $\tan \delta$ が求められる。

$$C_d \approx \frac{d}{\pi \rho l^2} \cdot \frac{\varphi}{\pi} \sinh^{-1} \left| \frac{1}{G_0} \right| \quad (4)$$

$$\tan \delta \approx -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\varphi} \sinh^{-1} \left| \frac{1}{G_0} \right| - \varphi \frac{1}{\sinh^{-1} \left| \frac{1}{G_0} \right|} \right\} \quad (5)$$

ただし d : 液厚, ρ : 電解液比抵抗, φ : $\angle G_0(\omega)$

試作装置の $G_0(\omega)$ の測定から求めた C_d , $\tan \delta$ の温度依存性の結果については第2章でまとめて求めている。

第4章 電解液分布RC装置を用いたノッチフィルタ

本章においては電解液分布RC装置の応用例として、図4のような本装置と一本の外部抵抗 R から構成されるノッチフィルタならびにそれを用いた選択増幅器について述べる。従来分布Cの損失が無視できる場合、従って $\tan \delta = 0$ の場合については図4の構成のノッチフィルタについての解析が Kaufman⁽¹⁾ らにより行なわれていたが、電解液分布RC装置ではこの条件が成立しない。

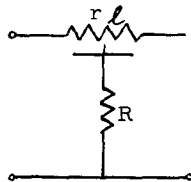


図4 分布RC装置を用いたノッチフィルタ構成回路図

そこで Kaufman らのノッチフィルタの取扱いを拡張し、 $\tan \delta \neq 0$ なる一般の場合について解析を行ない、電解液分布RC装置を用いたノッチフィルタの回路条件を明らかにし、その設計法を与えた。図5に中心角周波数 ω_{c0} とそれを与える $N_c = \frac{r l}{R}$ の $\tan \delta$ との関係を示す。

本章で与えた設計法に従い、ノッチフィルタの試作を行

また出力開放電圧伝達関数は次式となる。

$$G_0(\omega) = \operatorname{sech} \sqrt{\frac{\omega}{\omega_0}} \left(\theta + j \frac{1}{\theta} \right) \quad (3)$$

$G_0(\omega)$ の複素平面軌跡は原点に巻付く形となり、 $\tan \delta$ が大である程内側に入り込む。試作装置の $G_0(\omega)$ 測定例を図3に示す。この例は $\tan \delta = 0.4 \sim 0.5$ の場合に相当している。

なって理論と実測が良く一致することをたしかめた。

図6に試作ノッチフィルタ特性例を示す。

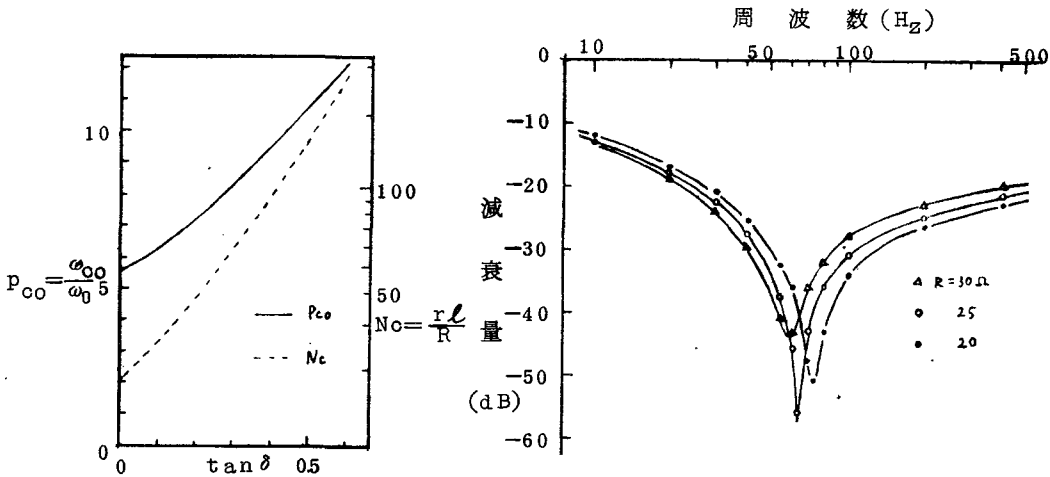


図5 ノッチ角周波数の ω_{c0} とそれを与える N_c の計算値

図6 試作ノッチフィルタ特性例 ($f_{c0}=64 \text{ Hz}$)

次で電解液分布RCノッチフィルタの素子感度・温度依存性について検討を行なった。例えば中心周波数 f_c に及ぼす $\tan \delta$, G_d , R の変化の影響は次式で与えられる。

$$S_{\tan \delta}^{fc} = \frac{S_{\tan \delta}^{pc}}{1 + S_f^{Cd} - S_f^{\tan \delta} \cdot S_{\tan \delta}^{pc}}, \quad S_{G_d}^{fc} = -\frac{1}{1 + S_f^{Cd} - S_f^{\tan \delta} \cdot S_{\tan \delta}^{pc}}$$

$$S_R^{fc} = -\frac{S_N^{pc}}{1 + S_f^{Cd} - S_f^{\tan \delta} \cdot S_{\tan \delta}^{pc}} \quad (6)$$

以下素子感度解析の結果の概略を示すと、

- (1) 試作ノッチフィルタにおいては $\tan \delta \approx 0.45$ であり、 $S_{\tan \delta}^{fc} \approx -0.25$, $S_{G_d}^{fc} \approx -1.5$, $S_R^{fc} \approx -0.5$ である。 $S_{\tan \delta}^{fc}$ は実測からも求まり、理論値と良く一致する。 $\tan \delta < 0.6$ 程度の電解液分布RC装置の場合、 $S_{\tan \delta}^{fc} < S_R^{fc} < S_{G_d}^{fc} \sim 1.5$ である。
- (2) 中心周波数 f_c の温度依存性は 15°C 付近では $\alpha_T^{fc} \approx -0.009$ 程度と小さいが、広い温度範囲にわたりその変動を数%以内に押えるためには温度補償の必要がある。
- (3) $N = \frac{r\ell}{R}$ の変化によるノッチの深さの変動は $\tan \delta$ が大きい程小さくなる。 -60 dB 以上

の減衰を得る場合， R の設定精度は， $\tan\delta = 0$ ， $\pm 1\% \cdot \tan\delta = 0.45$ ， $\pm 6\%$ である。

さらに電解液ノッチフィルタを負帰還増幅器の帰還回路とした選択増幅器の試作を行ない，54dBの増幅器を用い， $N = N_c$ としたとき中心周波数30Hz程度において $Q \approx 2.4$ が得られた。またこのような回路構成の選択増幅器の素子感度について計算機により解析を行なった。

その結果を要約すると，

- (1) $\tan\delta$ が大になるに従い，同じ Q を得るための増幅度 K は大きくなる。
- (2) 同じ K の値に対し $\tan\delta$ が大である程，発振し難い。発振限界 $(N_{osc} - N_c) / N_c$ は例えば増幅度 $K = 60$ dBに対し，

$$\begin{cases} \tan\delta = 0 & \text{のとき } (N_{osc} - N_c) / N_c = 0.01 & \text{である。} \\ \tan\delta = 0.45 & & 0.054 \end{cases}$$

- (3) S_N^Q は $\tan\delta$ とともに小さくなり，例えば $Q = 50$ のとき $\tan\delta = 0$ にて $S_N^Q \approx 30$ ， $\tan\delta = 0.45$ にて $S_N^Q \approx 15$ である。一方 $S_{\tan\delta}^Q$ は $\tan\delta$ とともに大きくなるが， N の温度変動による影響と $\tan\delta$ の温度変動による影響は互に打消し合う極性となっており，結果として Q の温度変動は小さい。

第3章においても述べているが，電解液分布RC装置は低周波帯から超低周波帯における動作装置として極めて小形に作ることができ，調整が容易であること，上記の様に素子感度の点で並列T型回路，あるいは蒸着化成等により作られる分布RC装置に比し優れた点が多く，応用の広い装置であると考えられる。現在の所，電極界面電気二重層容量が若干不安定であることにより特性の経時変化等が見られるが，電解液の精製法等の技術の進歩により解決されるものと思われる。

第5章 電解電流に伴うインピーダンス急変現象を応用した装置

本章においてはファラデーインピーダンスに着目した装置の一種である電解電流による固体析出物の潤濁によるインピーダンスの急変現象を応用した二つの新しい電気化学的電子装置，すなわちクロノポテンシオメトリックアナログ記憶装置と入力電気量制御スイッチング形式増幅装置について，その原理，基礎特性等を述べる。これらは電解電流による固体析出・溶出の等電気量性および溶出時における析出物の潤濁時点でのインピーダンス急増現象を応用したものであり，交流矩形波を印加し，各半周期において析出，溶出を行なわせ，動作させるものである。一種の変調増幅器であることから，キャリアである矩形波交流の周波数を高くすることにより，従来の小数イオンの拡散現象を用いた電気化学的電子装置に比し，その欠点であった周波数応答を改善することが可能である。

第 6 章 結 論

本章は各章の要点をまとめたものである。

[文 献]

- (1) W. M. Kaufman : Proc IRE 48 , 1540 (1960)

審査結果の要旨

電子工学における真空電子装置および固体電子装置の発展は目覚ましいものがあるが、液体電子装置すなわち電気化学的電子装置は古い歴史を有しているにもかかわらず、あまり研究されていない。この原因は主として電流担体が溶液中のイオンであるため高周波帯での動作が困難であるからである。本論文は溶液中の金属電極の界面電気現象を積極的に応用し、新しい電気化学的電子装置の可能性を追及することを目的として研究を行なったもので、全編6章よりなる。

第1章は諸論である。第2章では電気化学的電子装置に應用される電極界面現象の電氣的性質についてのべ、後章でのべる装置の設計の基礎をなす1N KCl 溶液中のAu電極の界面電気二重層の微分容量ならびにその $\tan\delta$ の実験的検討を行ない、その温度依存性および周波数依存性を明らかにしている。

第3章は電解液系の電極界面電気二重層容量と溶液抵抗または電極抵抗とを組み合わせることにより分布RC装置を構成し得ることを示し、その周波数特性の一般的な解析を行なった結果についてのべたものである。さらに解析結果に基づき、Au電極の界面インピーダンスを用いた分布RC装置を試作し、実験によつて詳細にその特性を検討した。著者の提案になる本装置は独創的なものであり、これにより低周波帯から超低周波帯のろ波器を極めて小形に実現することが可能となつたもので、この成果は高く評価される。

第4章は前章でのべた装置の應用としてノッチフィルタを構成する場合についてのべている。すなわち従来の分布RC装置の取扱いを拡張し、分布容量に損失をもたせた場合のノッチフィルタの一般的な解析を行ない、その設計法を明らかにした。同時に試作装置を用いたノッチフィルタで実測し、解析と実験結果が数%以内で一致することを確かめている。さらにノッチフィルタおよびそれを用いた選択増幅器の素子感度について詳細に検討し、ろ波器として実用する場合の問題点を明らかにしている。

第5章では電解電流による固体電解析出の潤濁によるインピーダンス急変現象を應用した新しい装置であるアナログ記憶装置と電氣量制御スイッチング方式増幅装置についてのべている。これらは方形波電源を用いて動作するものであり、電気化学的装置の本質的な欠点である遅い応答速度を改善する一つの有力な手段を示唆している。第6章は結論である。

以上要するに本論文は従来不明確であつた電解液中の金属電極界面現象の基本的性質を研究し、これを應用した新しい電気化学的電子装置を提案し、その実現の可能性を明らかにしたもので、電子工学の発展に貢献するところが少なくない。

よつて、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。