

氏 名	あ だち ふみ お 安 達 文 夫
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 53 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学位論文題目	金属・電解液界面の雑音に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 松尾 正之
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 松尾 正之 東北大学教授 西沢 潤一 東北大学教授 柴田 幸男 東北大学助教授 星宮 望

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

金属と電解液の界面現象を利用したものに、ソリオンテトロードのような電気化学的な電子装置や、生体信号の誘導に古くから用いられている金属電極のような変換器がいくつかある。これが発生する雑音は、微小な信号を取り扱い、高度な計測を行う上で問題となる。

一般に、電気化学的な電子装置は超低周波帯での動作に特色があり、このような変換器も直流からの周波数成分を持つ信号の検出に使用されている。

そこで、本論文では、電気化学的な電子装置や変換器の雑音の基礎的な知見を得るという観点から、金属・電解液界面の雑音について、これまで解明されていない超低周波帯のスペクトル特性を含めて実験的な検討を行い、その性質について論じた。このためには、雑音を精度良く周波数分析する必要があり、その測定法について十分に検討した。

なお、測定試料には生体計測への応用も考慮し、生理食塩水中の金属電極を主な対象に選んだ。

第2章 電解液を含む系に関する雑音の従来の研究

本章では、金属・電解液界面の雑音を論ずる際に関係する界面の基礎的な諸性質について簡単に触れ、電極界面で生ずる雑音と溶液中に発生する雑音の従来の研究の概観を記した。

電極界面の雑音は、主に電位決定イオンを含む系について、可聴周波数以上の帯域で分析が行われている。そして、平衡電位では熱雑音だけが発生し、拡散限界電流が流れると高周波帯で理論的にも予想されるショット雑音が観測される。溶液が発生する雑音は、電流が流れたり、濃度差がある場合は $1/f$ 雑音が生ずるが、平衡状態では熱雑音しか発生しないことが明らかにされている。

第3章 電極雑音の測定法

本章では金属・電解液界面の雑音を、その検出器に用いる前置増幅器の雑音に対して S/N 比良く測定するための、試料電極やセルの作製法と前置増幅器に要求される特性を述べた。

少なくとも熱平衡状態にある系においては熱雑音が発生することを考えれば、インピーダンスの抵抗分が高い試料、すなわち電極面積の小さな試料を用いれば、その熱雑音レベルの雑音電圧を増幅器の電圧性雑音に対して S/N 比良く検出できる。また溶液抵抗の雑音に対しても、界面の雑音が優勢になる効果がある。

しかし、試料が容量性インピーダンスを持つ分極性電極の場合、電極面積を小さくすると、増幅器の電流性雑音、入力インピーダンス、入力漏れ電流が問題になる。したがって雑音測定用の試料電極には適当な大きさがある。実験に供した試料電極は、電極面積が約 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2$ 、インピーダンスが 0.1 Hz で $1 \text{ M}\Omega \sim 1000 \text{ M}\Omega$ 、 1 KHz で $10 \text{ K}\Omega \sim$ 数 $100 \text{ K}\Omega$ のものを用いた。

一方、現在の増幅素子の雑音の大きさなどを考慮して、上記の電気的特性を有する信号源の雑音信号の検出器を、低雑音の接合形FETを初段に使用した増幅器で実現した。

第4章 電極雑音の周波数分析法

電極の雑音を既知の雑音と定量的に比較し得るように、超低周波帯にわたって精度良く周波数分析するには、変調器による周波数変換形の周波数分析器が、回路構成の容易さなどの点から適している。そして、雑音信号を直交した位相を持つ二つのキャリア信号で変調し、この低域フィルタ通過成分をそれぞれに二乗して、加算し、時間平均を取る、周波数変換形二相周波数分析器を提案した。これによる電力スペクトル密度の測定値の分散は、従来から用いられてきている単相形分析器によるものと比較して、2分の1になることを解析的に明らかにし、実験的にも検証

した。

分散は平均時間と分析の帯域幅に逆比例する超低周波帯の周波数分析では、必然的に帯域幅を狭くしなければならない。したがって分散の小さな測定値を得るには、非常に長い平均時間を要する。このとき、二相形分析器は、単相形分析器に必要な半分の時間で済むため、超低周波帯の雑音の周波数分析に大きな特長を有する。

また、電極雑音に予想される f^{-1} や f^{-2} のスペクトル分布を持つ雑音を周波数分析する際の偏り誤差と、分析器に入力する直流による誤差について検討した。この二つは直流で0でない周波数の窓を有する周波数変換形の周波数分析器では、前処理なしには避けられない。そこで、電極の雑音を長時間にわたり高利得に歪みなく増幅し、電極電位差だけでなく、そのドリフトの変化分によって生ずる直流成分を除去し、偏り誤差も軽減するために、シャ断周波数の非常に低いフィルタの実現は容易とは言えないが、二段の高域フィルタによる前処理が必要である。

二相形周波数分析器はアナログ IC 乗算器を用いて容易に構成できる。しかし、乗算器の非線形性によって生ずる直流成分や、そのオフセット電圧などの影響により、数けた以上の周波数帯を、分析の帯域幅を一定に測定する周波数分析器は作れない。したがって、測定周波数領域をいくつかの帯域に分け、それに応じた分析の帯域幅を選ばなければならない。そして、雑音信号の不用な高周波成分を低域フィルタでろ波し、適切に増幅する前処理も必要である。

第5章 金属・電解液界面の雑音特性

本章において、金属・電解液界面の雑音を周波数分析した結果を述べ、インピーダンス等の測定結果と合わせて検討し、その雑音の特性について論じた。

生理食塩水中の不活性な金属電極は、電極電位を決定する明らかなイオンが溶液に含まれていないため、非可逆な現象を示す。そして、実験的にみると、電荷移動抵抗が非常に高い分極性電極であり、そのインピーダンスはほとんど二重層容量とその損失コンダクタンスで支配されている。

このような特性を持つ電極の静止電位において定常的に発生する雑音を周波数分析して等価雑音抵抗 R_n を求め、熱雑音と比較するために、インピーダンスの抵抗分 R との比 R_n/R を取ったものを、白金、タングステン、ステンレス鋼電極について、

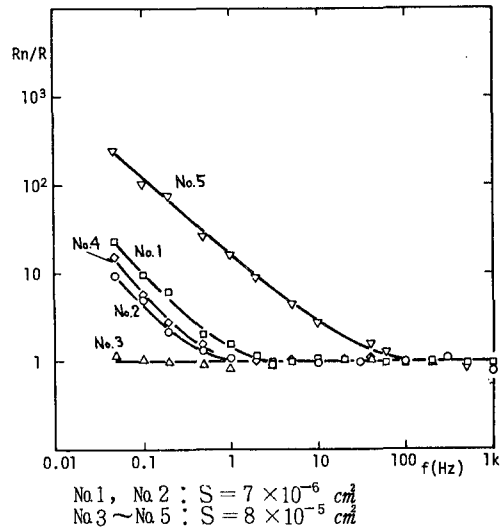


図1 白金電極の等価雑音抵抗 R_n と抵抗分 R の比の周波数特性 (生理食塩中、静止電位)

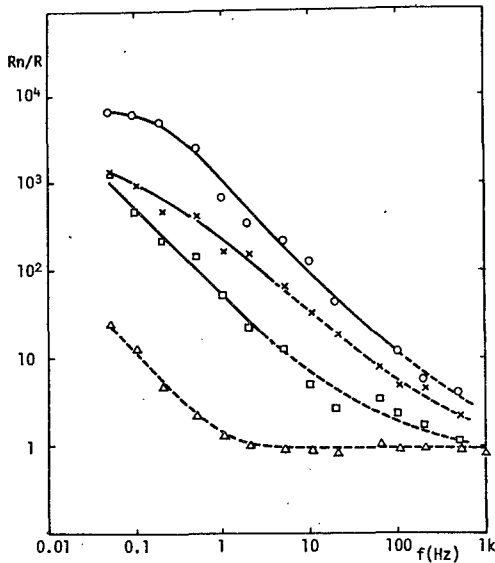


図2. タングステン電極の R_n/R の周波数特性

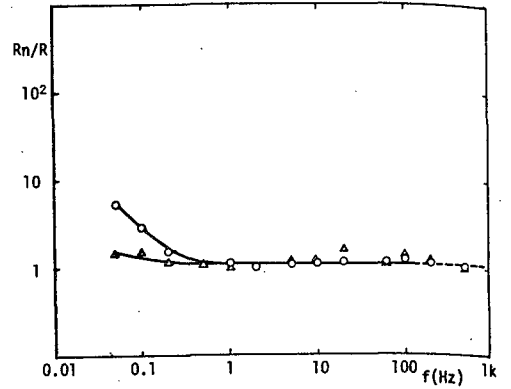


図3. ステンレス鋼電極の R_n/R の周波数特性

それぞれ図1～3に示す。高周波帯では $R_n/R=1$ であり、熱雑音が発生している。これに対し、超低周波帯では多くの電極で $R_n/R > 1$ であり、熱雑音に比較して過剰な雑音が優勢に発生していることが明らかになった。

雑音の電流依存性を、生理食塩水中の白金電極について測定した結果を図4と図5に示す。静

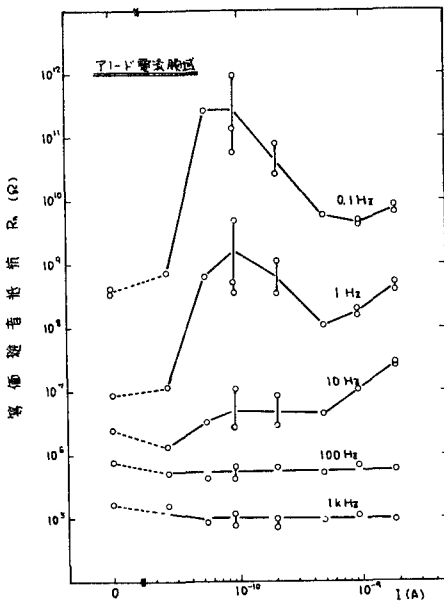


図4 白金電極の等価雑音抵抗の直流電流依存性 (生理食塩水中, No.1 $S=7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$)

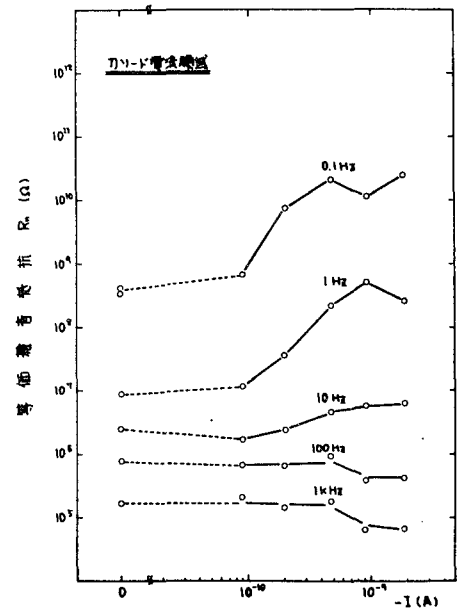


図5 白金電極の等価雑音抵抗の直流電流依存性 (生理食塩水中, No.1 $S=7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$)

止電位での値に比べ、100 Hz より低い周波数帯の雑音強度が増大する。この成分は熱雑音やショット雑音よりも大きいことが明らかになった。特にアノード電流領域では、図4に示されるように、雑音電圧は大きなピークを持つ。これは熱雑音との比で考えても、雑音電流に換算しても極大となる。このときの電流値は電流密度にして約 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であるが、分極特性上でその曲線が立上がり始める領域に相当する。

一方、測定した電流範囲（電流密度で±数 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）では、100 Hz 以上の雑音は、非平衡状態にあるが、その電流が流れているときのインピーダンスの抵抗分による熱雑音であることが明らかとなった。

可逆な電極である、よう素とそのイオンを含む溶液中の白金電極では、平衡電位で、0.05 Hz まで測定しても、熱雑音しか観測されない。このように、静止電位でも発生する過剰雑音は、非可逆電極に特異なものである。また、この過剰雑音について

- そのスペクトルの傾きは、試料によって異なるが、雑音電圧で $-1.1 \sim -2.3$ 、雑音電流で見ると $0 \sim -1.3$ である。
- 単位面積の分極抵抗（電荷移動抵抗）が高い電極ほど、熱雑音に比較した過剰雑音が大きく、電極面積には関係しない。
- 電極電位の単位時間当たりの変化の大きさは相関がない。
- NaCl 濃度が薄くなると、その大きさは増大するが、pH には依存しない。

が、これまでに明らかになった性質である。熱雑音に比較して過剰な雑音が、外部電流が流れない状態でも発生することは、その系が熱平衡状態にないことを意味する。この発生原因は、複数の電極反応が生じ、表面状態が不均一なことによる局部電流の変化や、イオンの吸着や拡散二重層内のイオンの不規則な運動による電流が、その一つと思われる。

第6章 結 論

この章では、本論文の全般にわたる結論をまとめて示した。

審査結果の要旨

電気化学的現象を利用した増幅装置や変換器は超低周波帯における装置として特長があり、多くの研究がある。しかしそれらの扱いうる信号レベルの下限を与える雑音についての研究は極めて少ない。本論文は液体電子装置の基本である金属・電解液界面に発生する雑音（以下電極雑音という）について電子回路工学的な立場から研究したもので、全文6章よりなる。

第1章は序論であり、本論文の研究目的をのべている。第2章では金属・電解液界面の基礎的事項と、電極雑音に関する従来の研究を概観している。

第3章では電極雑音の測定法についてのべている。すなわちS/N比よく測定を行うための高インピーダンス微小電極（直径数 μm ～100 μm ）の作製法、および従来測定が困難であった熱雑音レベルでの電極雑音を安定に測定できるシステムの構成法について述べている。

第4章では超低周波帯雑音の新しい周波数分析法を提案している。すなわち直交する二相の乗算検波器を用いた周波数変換形二相周波数分析器は、従来の単相の周波数分析器より同一測定時間で2倍の精度で雑音の周波数スペクトルを求めることができることを明らかにしているが、これは新しい知見である。

第5章では生体用誘導電極としての立場から主として生理食塩水中の白金、タングステン、ステンレス鋼の微小電極の静止電位における雑音を測定し、これを種々検討した結果についてのべている。すなわち 10^{-2} ～ 10^3 Hz帯にわたる測定結果から、1) 界面の電極反応が明らかな可逆電極の雑音はほぼ熱雑音と等しいこと、それに反し 2) 生理食塩水中の白金のような非可逆電極には数Hz以下で過剰雑音が存在し、その等価雑音抵抗が $f^{-1.6}$ ～ $f^{-2.3}$ の周波数特性を示すこと、3) 直流バイアス電流を流すことにより、静止電位附近の電極雑音に比べ、より大きな過剰雑音が発生すること、またそれが電流の大きさと極性（ ± 3 ～ $\pm 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）によって異なること、などの興味ある結果を得ている。第6章は結論である。

以上要するに本論文は、超低周波帯の雑音測定法に新しい工夫を行うとともに、電気化学的電子装置の基本である金属・電解液界面の雑音について実験的研究を行い、従来明らかにされていない電極雑音について新知見を加えたものであって、電子回路工学に寄与するところが少ない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。