

## 4. 界面電氣の研究 (第6報) U-効果に就て

上田 静男, 渡辺 昌, 辻 福壽

Study on Surface Electricity. (VI)

On U-Effect.

Shizuo Ueda, Fukuju Tsuji and Akira Watanabe.

When we disturb the electrical double layer in a glass capillary by a vibrating source like sonic or supersonic wave, we find the generation of an alternating voltage of the same wave character (wave form and frequency, etc.) at the two ends of the capillary. We call this *U*-effect. We proved this experimentally in two cases: glass-dilute salt solution interfaces and sulphuric acid-mercury interfaces. As the vibrating source we applied always sonic or supersonic wave of sine wave form, and observed the potential generated at the ends of the capillary with cathode ray oscillograph set. We got quite sufficient results to satisfy the above mentioned condition.

The theoretical treatise of this is as follows. In case of electrical double layer of glass-electrolyte solution interface, we apply Helmholtz's formula and consider the pressure *P* to be periodical function of time. This leads to the periodical change of streaming potential *E*. In case of sulphuric acid-mercury interface, we consider this interface as an ideal polarized electrode, and the alternating voltage occurs with the periodical change of the interface area *s*. That is, when we put  $s = s_0 e^{i\omega t}$  and the electrical density of the interface  $\sigma$ , the electrical quantity at the interface is given by  $q = \sigma s_0 e^{i\omega t}$ . As the application of *U*-effect we have almost accomplished the device for pick-up of electrophone. It was also proved that, in fish group detecting, this device had as similar effect as that of Rochelle salt and, furthermore, would be applied, with the similar effect as with Rochelle salt as well, converting mechanical energy to electrical one, for cardiograph, stethoscope, mouth-piece of telephone and etc.

### I 緒 言

流動電位並に電位に就ては Helmholtz 以來多数の学者による研究がある。<sup>1)</sup> 又水銀-硫酸界面等の界面電氣二重層に就ても Frumkin を初め多くの学者の研究がある。<sup>2)</sup> これ等界面電氣二重層の研究に当り我々は全く新しい現象を発見し、これを *U*-効果と呼ぶこととした。以下この新現象と其に対する理論的説明並にその應用に関して説明をする。

### II U-効果の定義

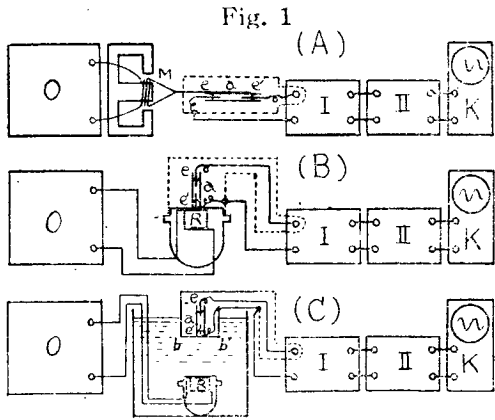
ガラス毛細管中に生ずる各種の界面電氣二重層を音波又は超音波等の一定の振動装置で振

動させた場合ガラス毛細管の両端に用いた振動装置と同一特性（波形，周波数等）の交番電圧が生ずる。

## II ガラス稀薄電解質溶液界面の電気二重層を 攪乱せしめた場合

### i 実験装置

第1図(A)(B)(C)は実験装置の配置図である。先づ(A)は振動源は moving coil 型を用い、 $a$ の毛細管内に  $10^{-3}N$  の稀薄塩類溶液を入れ（我々は之を攪乱子と呼ぶ）これを



O; valve oscillator      K; cathode ray oscillograph  
M; moving coil vibrator a; element  
R; Rochelle salt vibrator e, e'; electrodes  
I, II; amplifiers      bb'; diaphragm

ロググラフで観察する。

第2,3,4,5 図は発振器，第一段，第二段増幅器並に陰極線オシログラフの配線図である。

### ii 実験結果

実験結果は第1表及び第6図により明示されている。例えば第6図(1)は次の様にして得たものである。  $10^{-3}N$  KCl を入れたガラス毛細管をロツシエル塩ユニットに直角に固着せしめ毎秒 500~ で振動させ、かくしてガラス-毛細管界面電気二重層を攪乱させることにより  $ee'$  電極に生ずる電圧を 300,000 倍して陰極線オシログラフで観察した。第6図(7)以下はガラス-メタノール界面の電気二重層を実験に供したもので皆

振動装置に連絡した。此の場合液は直接振動されないが、毛細管を振動させれば液の慣性によりガラス-液界面の二重層は攪乱されることになる。(B)は振動源として「ロツシエル塩」の piezo-electricity を利用したもので「ユニット」に直角に毛細管を固着せしめる。(C)は音波又は超音波の振動を媒質（この場合は水）を通じて攪乱子を固着させた振動板  $bb'$  につたえて攪乱子の界面二重層を攪乱する。

何れの場合に於ても毛細管  $a$  の長軸方向の振動により電極  $ee'$  に生ずる電圧を I 並に II の増幅装置を経て拡大し陰極線オシ

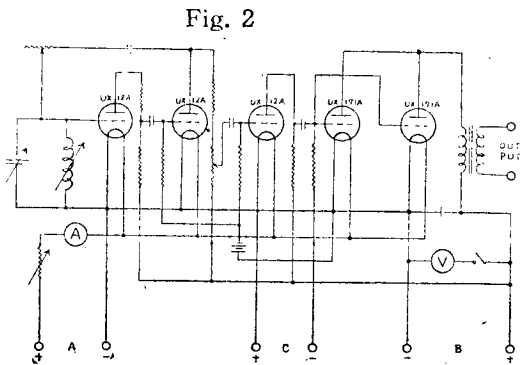


Fig. 3

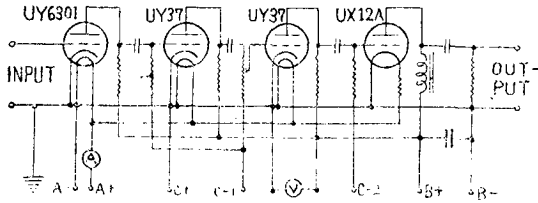
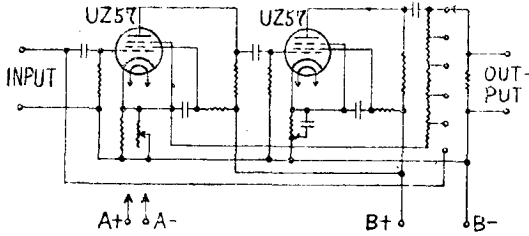


Fig. 4



同一傾向を示している。この様にして第1表と第6図を比較することによりガラス-溶液界面の電気二重層を攪亂する音波又は超音波と同一特性の電圧が電極 *ee'* に生じ従つて同一特性の波が陰極性オツシログラフに見られる事が分る。

iii 理論的考察

硝子-稀薄電解質溶液界面に切線の方向に *x*-軸をとり振幅を *x*, 振動率を  $\omega$ , 時間を *t* とすればこの方向の変位は  $x = x_0 \sin \omega t$  とおくことが出来る。簡

單に Helmholtz の Condenser theory を適用すれば界面電気密度  $\sigma$ , 溶液の透電恒数 *D*, 二重層の厚さ  $\delta$  の間に  $\sigma = D\zeta / 4\pi\delta$  なる関係が成立する。これより振動による電荷移動量は次式で與えられる。

$$2\pi r x \dot{\sigma} = \frac{D\zeta r x_0 \omega}{2\delta} \cos \omega t$$

ここに *r* は毛細管の半径である。溶液の比傳導度を  $\lambda$ , 電極間の距離を *l* とし、振動による発生電圧を *E* とおけば電流は  $E l \pi r^2 \lambda$  に等しい。これを前式に等しいとおけば次式がえられる。

$$E = \frac{D\zeta}{2\pi\delta\lambda r l} x_0 \omega \cos \omega t$$

Fig. 5

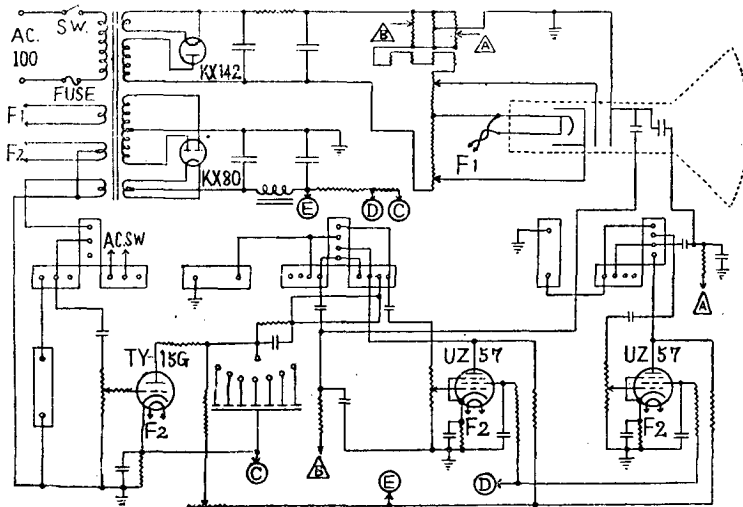


Fig.6

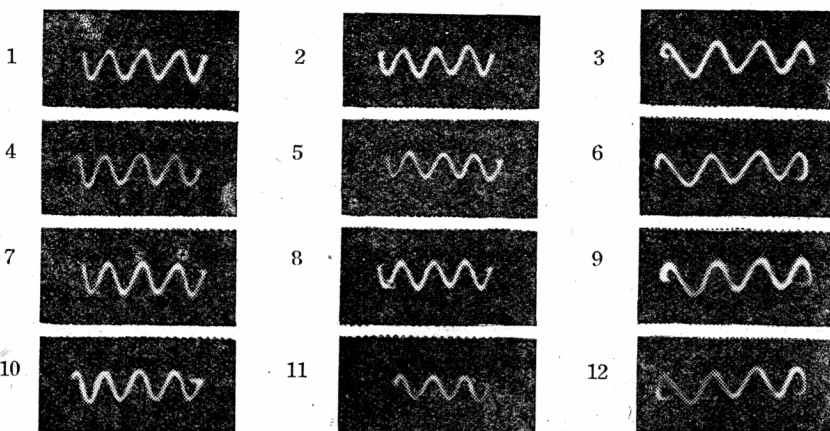


Table 1

No.	Kind of interface	Frequency	Method of measurement	Mode of vibration	Voltage amplification
1	Glass- $10^{-3}$ N.KCl	500	B	Directly attached to the vibrator	300,000
2	〃 — 〃	5000	B	〃	300,000
3	〃 — 〃	13500	B	〃	300,000
4	〃 — 〃	500	C	Indirectly through medium(water)	100,000,000
5	〃 — 〃	5000	C	〃	100,000,000
6	〃 — 〃	13500	C	〃	100,000,000
7	Glass-Methanol	500	B	Directly attached to the vibrator	300,000
8	〃 — 〃	5000	B	〃	300,000
9	〃 — 〃	13500	B	〃	300,000
10	〃 — 〃	500	C	Indirectly through medium(water)	100,000,000
11	〃 — 〃	5000	C	〃	100,000,000
12	〃 — 〃	13500	C	〃	100,000,000

即ち  $E$  が  $x$  と同じ特性の交流となる事が示される。

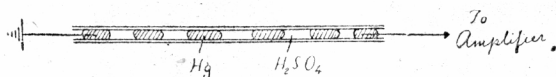
勿論この式は定性的なものであり、二重層の微細構造及び振動機構については検討を要する。

## Ⅶ 水銀—電解質溶液（此の場合は 1N 硫酸）界面の電氣二重層を攪乱せしめた場合.

### i 実験装置

攪乱子は第7図の様にガラス毛细管中に水銀—硫酸相を交互に吸入したものをを用いる。実験装置としては第1図aの攪乱子を上記の攪乱子にとりかえただけでその他はⅢの場合と同

Fig. 7



じである。

ii 実験結果

実験結果は第2表及第8図に示す如くである。即ち前節iiと同様に第8図

(1)は1N硫酸と水銀を交互に吸入した毛細管を moving coil にとりつけ毎秒500~で振動させて水銀—硫酸界面電気二重層を攪亂せしめることにより  $ee'$  電極に生ずる電圧を1,000倍して陰極線オッシログラフで観察したものである。この様にして第2表と第8図を比較すれば、水銀—硫酸界面の電気二重層を攪亂する音波又は超音波と同一特性の電圧が電

Fig.8

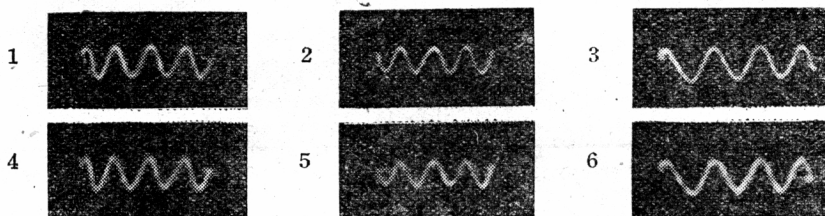


Table 2.

No.	Kind of interface	Frequen cy	Method of measurement	Mode of vibration	Voltage amplification
1	Mercury-InH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500	A	Directly attached to the vibrator	1,000
2	〃 — 〃	5000	A	〃	2,000
3	〃 — 〃	13500	B	〃	3,000
4	〃 — 〃	500	C	Indirectly through medium water	30,000
5	〃 — 〃	5000	C	〃	30,000
6	〃 — 〃	13500	C	〃	30,000

極  $ee'$  に生じ従つて同一特性の波が陰極線オッシログラフに見られることが分る。

iii 理論的考察<sup>3)</sup>

この場合にも簡単に水銀—硫酸界面を理想分極電極と考えるとこのものは一つの状態量としての電気量  $q$  を持つ。さてこの界面は2つの可逆的な独立変化をなしその時外部回路を一定の電気量  $\Delta q$  が流れる。即ちこれは界面積変化  $\Delta s$  と分極電圧の変化  $\Delta E^P$  の2つである。分極された界面の界面張力を  $\rho^P$  とすれば、一つの輪業を考えることにより次式がえられる。

$$\left(\frac{\partial \rho^P}{\partial E^P}\right)_s = \left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P} \equiv \sigma^P(E^P, s)$$

この式で  $\sigma^P(E^P, s)$  が  $s$  に関係せずとして積分すると  $q = \sigma^P(E^P)s$  となる。事実顕微鏡により観測される如く、界面を振動させると  $s$  がそれに伴つて変化する。その周期的変化

を例えば  $s = s_0 e^{i\omega t}$  とおけば  $q = \sigma'(E^I) \cdot s_0 \cdot e^{i\omega t}$

となり、これは  $s$  の変化と同一特性の交流を示している。

勿論此の式も定性的なものであり水銀-硫酸界面の完全分極性及び界面積変化の機構については検討を要する。

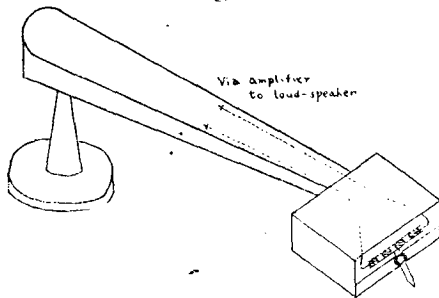
上の実験結果は擾亂音波として正弦波を用いたものであるが、色々な波形のもの例えば音声波で擾亂しても毛細管の両端に生ずる電圧は完全に之に追従し之を拡大することにより忠実に其の音声が再成される。それは次の様な利用に於ても証明される。

## V U 効果の應用

### i 電氣蓄音機用ピックアップえの利用

第9図の様に水銀-硫酸擾亂子を針の取附台の上に取り付ける。針がレコードの音溝を進むにつれ針の振動が毛細管に傳わり水銀-硫酸界面二重層を擾亂する結果電極  $ee'$  の間に針の

Fig. 9



振動即ち音の波形に従つて変化する電流が取り出され之を増幅聴音する。

又サウンドボックスの振動板の中央にこの毛細管を直角に取りつけば使いの方によりサウンドボックス、ピックアップ、マイクロフオンの三用に使用出来る。

### ii マイクロフオンえの利用

マイクロフオンの振動板の中心に水銀-硫酸擾亂子を取りつけることにより音声による振動板の振動を電流にかゝり拡声器を通じて音声は完全に再生される。

### iii 魚群探知機えの利用

船の一端より発する超音波が魚群により反射され之を船の他端に装置した水銀-硫酸擾亂子で捕え拡大探知する。大阪府枚方の淀川での実験ではその通達距離は 3km でロッシェル塩に劣らぬ性能を持つことが分つた。

### vi その他の利用

カーディオグラフ、聴診器等機械的勢力を電氣的勢力に変換する部分にはロッシェル塩に劣らぬ性能を示し、その上ロッシェル塩の欠点を充分補つている。

## VI 結 言

硝子毛細管中に生ずる界面電氣二重層を音波又は超音波等の一定振動装置で振動せしめた場合、毛細管の両端には用いた振動装置と同一特性（波形、周波数等）の交番電圧を生ずる

ことを見出し之を  $U$ -効果と呼ぶこととした。

之が実験的証明としてガラス-稀薄塩類溶液界面並に硫酸-水銀界面の電氣二重層に分けて行つた。振動源は共に正弦波形の音波、超音波を用いたが、毛細管両端に生ずる電圧を陰極線オシログラフで調べた結果全く上の条件を満すことが出来た。

これが理論的証明としてはガラス-電解質界面二重層の場合には Helmholtz の算式を用いその圧力  $P$  の交番することによる系の流動電位  $E$  の変化によると考える。又硫酸-水銀界面の電氣二重層の場合はこの界面を理想分極電極と考えその界面積  $s$  の交番的变化による界面の電氣量  $q$  の変化によると考える。

最後に  $U$ -効果の應用部面としては電氣音機用ピックアップ、マイクロフォン等は殆ど完成し、魚群探知機としても従來のロッシェル塩使用の探知機に劣らぬことが明となつた。尙カーディオグラフ、聴診器、電話送話機等振動による機械的勢力を電氣的勢力に変換する部分にはロッシェル塩に劣らぬ性能を示す事が分つた。

本研究に当り特許廳並びに日本相互企業株式会社の御援助を得た。深謝の意を表す。

#### 文 献

- 1) Abramson, "Electrokinetic Phenomena"; Freundlich u. Rona, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. (1920) 367; Freundlich u. Ettiſch, Z. physik. Chem., **116** (1925) 401; Lachs u. Biczak, Z. physik. Chem., **148** (1930) 441; Ettiſch u. Zwanzig, Z. physik. Chem., **160** (1932) 385; Fairbrother and Balkin, J. Chem. Soc., (1931) 389; Martin and Gortner, J. physik. Chem., **34**, 1509 (1930); Bull and Gortner, *ibid.*, Jan. 1931, 307; Helmholtz, Wied. Ann., **7** (1879) 338; Gouy, J. de phys., **9** (1910) 457; Chapman, Phil. Mag., **25** (1913) 475; Stern, Z. Elektrochem., **30** (1924) 508; Guggenheim, Trans. Faraday Soc., **36** (1940) 69.
- 2) Butler, "Electrocapillarity" (1940); Lippmann, Pogg. Ann., **149** (1878) 547; Frumkin, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* **VI**, 235; Butler, Proc. Roy. Soc., **122A** (1929) 399; Koenig, Z. physik. Chem., **154** (1931) 421; Grahame, J.A.C.S. **64** (1942) 1548; Grahame, Chem. Rev., **41** (1947) 441.
- 3) 上田, 辻, 渡辺, 化研講演集, **18** (4949) 108; 上田, 辻, 渡辺, *ibid.*, **19**

(1949年11月1日受理)