

原 報

1. 界 面 電 氣 の 研 究 (第9報)

Impedance matching method による

水銀—溶液界面の電氣容量測定 (I)

上田 静男, 渡 辺 昌, 辻 福壽

Study on Surface Electricity. (IX)

Capacity Measurement at Mercury-solution Interface
by Impedance Matching Method. (1)

Shizuo Ueda, Akira Watanabe and Fukuju Tsuji

(Tachi Laboratory)

Various methods of capacity measurement at mercury-solution interface have been devised. The most prominent ones of them are the calculation of the electrocapillary curve, the impedance bridge method and a calculation from the direct measurement of the charging current of the electrical double layer of increasing interface.

We stated on "U-effect II" in the previous paper. When we apply the "maximum power transfer theorem" (Impedance matching) to this, a new method of capacity measurement can be introduced. When, generating an alternating current by the mechanical vibration of mercury-solution interface in a glass capillary (this we call "element")..... U-effect II....., we change the load impedance, we can observe a peak in the power-load curve, where "power" means that which is supplied to the load by the vibrating element. According to the maximum power transfer theorem, the inner impedance of the element and the outer impedance of the load have the same absolute value at this maximum. From this value we can calculate the capacity of the interface.

By this method we measured the capacity of mercury-norm. H_2SO_4 aq. interface to be $20.24 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. and that of mercury-norm. KCl aq. interface to be $16.02 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

As the alternating voltage is generated by the charging and discharging of the periodically changing interface, we do not polarize the interface by

an outer electromotive force. This is why our method is quite different from the impedance bridge method, in which case capacity observed is differential capacity, because the alternating electromotive force in the circuit polarizes the interface periodically. Our method is also different from the direct method, because we do not directly measure the charging and discharging current. Accordingly we can research the interfacial structure from the viewpoint of circuit theory by this method.

水銀-溶液界面の電気容量の測定法は種々考案されている¹⁾。而してその代表的なものは電気毛管曲線の第二次微係数より計算する方法、Impedance bridge を用いて等価容量を求める方法、界面積の増加に伴つて外部回路を流れる電荷量から単位面積当りの界面電荷密度を直接測定してそれより容量を計算する方法等である。然し第一の方法は電気毛管曲線の不正確度により、第二の方法は微分的電気容量しか求められぬ事より、又第三の方法は界面電気二重層の絶対電位差が不明である点より²⁾、これが界面電気の理論上最も大切な量の一つであるにも拘らず、夫々不明快な点を残している³⁾。

我々は水銀-溶液界面を機械的に振動させる時この振動と同一特性の交流がとり出される現象を発見しこれを U-効果 II と命名した⁴⁾。そこでこの現象に電気回路論で嚴密に成立する「最大電力供給の原理」、(通常 Impedance matching として知られている)を適用するとこゝに新しい界面電気容量測定法が考案される。次にその原理と実験結果のいくつかを述べよう。

I. U-効果 II ^{4) 5) 6)}

第1図の如く毛細管中に水銀-溶液界面を作り(これを攪亂子と呼ぶ)これを軸の方向に機械的に振動させると電極 ee' からこの振動と同一特性の交流がとり出される。これは振動に伴つて界面積が変化する爲界面電気二重層の charging current が周期的に流れる爲であると考えられる⁶⁾。

II. 最大電力供給の原理

今第2図(a)の如き系があるとその回路の電流 I は(b)の回路のそれに等しい(Thévenin の定理)但し Z_g , Z_R は夫々第一、第二回路の Impedance, E は端子 kk' を開いた時現れるべき電圧を示す。

一般に Z_R の角が一定の時それを θ とおき Impedance を Resistance R と Reactance X

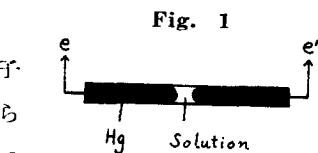


Fig. 1

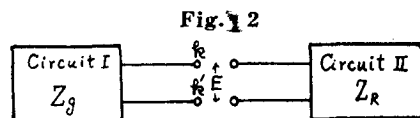
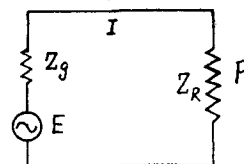


Fig. 2

(a)



(b)

とに分けて $Z=R+jX$ とおくと, 第二回路に供給される電力 P は次式で與えられる,

$$P=I^2 R_R=\frac{E^2 |Z_R| \cos \theta}{(R_g+|Z_R| \cos \theta)^2+(X_g+|Z_R| \sin \theta)^2}$$

従つて P が最大となるのは $\partial P / \partial |Z_R| = 0$ の時だから

$$R_g^2 + R_R^2 + X_g^2 + X_R^2 = 2(R_R^2 + X_R^2)$$

$$\therefore R_g^2 + X_g^2 = R_R^2 + X_R^2$$

$$\text{即ち} \quad |Z_g| = |Z_R|$$

の時である. 換言すれば, 負荷 Impedance の角一定の時には, 電源が負荷に供給する電力は負荷及び内部 Impedance の絶対値が互に相等しい時最大となる.

III. 新測定法の原理

第1図の攪乱子の内部 Impedance の等価回路は極めて複雑なものであり而も機械的振動に伴う界面積変化によつて一界面当りの電氣容量は絶えず変化している. 然し後者については界面が2つあつて振動に伴う界面積変化 $4s$ は互に反対の符号をもつから一先づこれは考へに入れなくてよい(附記参照). 又前者については相当濃厚な溶液を用いるので溶液柱の抵抗は無視し又界面の leakage は先づないと考へて⁷⁾ 電氣容量測定で通常行われる如く簡単な Helmholtz の Condenser model⁸⁾ を採用すると攪乱子の内部 Impedance の等価回路は第3図の如くなる. 一般に容量 C_i が直列に結合した時の全等価容量 C は

$$1/C = \sum_i 1/C_i$$

で與えられるから, 一つの界面の電氣容量を C_0 とすると合成容量 C は

$$C_0 = 2C$$

となる. 一つの界面積を s とすると単位面積当りの電氣容量 k は

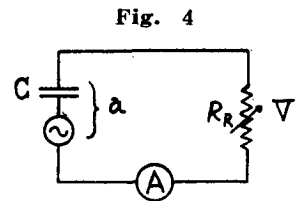
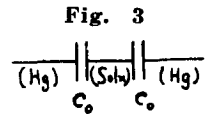
$$k = C_0/s = 2C/s \quad (1)$$

で與えられる.

第4図で a は上記の攪拌子であるが, これを機械的に振動させて交流を発生させ A と V により電流と電圧を測定する. この場合負荷抵抗 R_R を変化させると (電流) $\times$ (電圧) = (電力) は或る点 R_R^* で最大値をとる. $R_g, X_R = 0$ であるから前節の定理により

$$X_g = R_R^*$$

振動の角速度を ω とすると $X_g = 1/\omega C$ であるから



$$C = \frac{1}{\omega R_R^*} \quad (2)$$

周波数を f とすると $\omega = 2\pi f$ であるからこれを (2) に代入したものを (1) に代入すると

$$k = \frac{1}{\pi \cdot f \cdot s \cdot R_R^*} \quad (3)$$

となつて k が測定値から計算される。

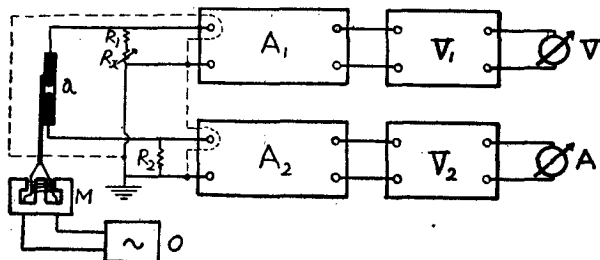
IV. 測定装置

回路は第5図の如くである。O の発振器の交流を M の moving coil 型 vibrator で機械的振動に変えてそれを a の撓

亂子に伝える。これにより発生する交番電圧を $(R_1 + R_x)$ の抵抗の電圧降下 V で読み、同時にこれと直列にある R_2 の抵抗の電圧降下 A により電流を読む。こゝに R_1, R_x は夫々固定、可変抵抗で、先づ R_1 を 0Ω にし

て粗い R_x で電力-負荷曲線の山の位置をほぼ定め次にそれより僅か小さい R_1 と細かい R_x で山の位置を精密に定める。 R_2 には $(R_1 + R_x)$ に比し無視される小抵抗を用いる。かくして電力の最大を興える時の全負荷抵抗 R_R^* を Impedance bridge によつて測定すると (3) により k が計算される。尚 A_1, A_2 , 及び V_1, V_2 は夫々増幅器及び真空管電圧計である。

Fig. 5



V. 測定結果

この方法による水銀-n.H₂SO₄aq., 及び水銀-n.KCl aq. の電力, 電圧, 電流-負荷曲線の測定結果は第1, 2表と第6, 7図及び第3, 4表と第8, 9図に示す如くである。こゝに R_x は可変抵抗のダイヤルの読みである。図に見る如く何れも P の山がある。この時の R_R^* を測定すると次の如くであつた。

(i) 水銀-n.H₂SO₄aq. の場合

$$R_R^* = 1.059\Omega, s = 0.0165\text{cm}^2, f = 1,000 \sim / \text{sec.}$$

従つて $k = 20.24 \mu F / \text{cm}^2$.

(ii) 水銀-n.KCl aq. の場合

$$R_R^* = 1.034\Omega, s = 0.0186\text{cm}^2, f = 1,000 \sim / \text{sec.}$$

従つて $k = 16.02 \mu F / \text{cm}^2$.

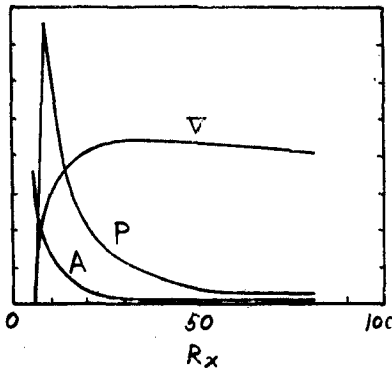
Table 1

n.H₂SO₄, 1000~

R=0Ω, R_x=40KΩvar., R₂=100Ω

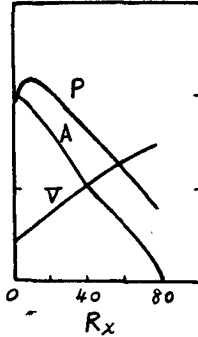
R _x	A	V	P	R _x	A	V	P
6	1.375	0	0	20	0.10	0.174	0.0174
7	1.15	0.024	0.0274	21	0.10	0.174	0.0174
8	0.88	0.071	0.0625	22	0.10	0.175	0.0175
9	0.69	0.110	0.0759	28	0.095	0.175	0.0166
10	0.50	0.128	0.0640	24	0.09	0.176	0.0158
11	0.405	0.134	0.0543	25	0.08	0.176	0.0141
12	0.31	0.145	0.0450	30	0.055	0.173	0.0095
13	0.265	0.151	0.0402	40	0.03	0.177	0.0053
14	0.22	0.157	0.0345	50	0.03	0.179	0.0053
15	0.195	0.160	0.0312	60	0.02	0.172	0.0034
16	0.175	0.165	0.0289	70	0.02	0.167	0.0033
17	0.145	0.167	0.0242	80	0.02	0.167	0.0033
18	0.14	0.169	0.0237	90	0.02	0.167	0.0033
19	0.12	0.172	0.0206	100	0.02	0.166	0.0033

Fig. 6



n.H₂SO₄, 1000~
R₁ = 0 Ω
R_x = 40 KΩ var.
R₂ = 100 Ω

Fig. 7



n.H₂SO₄, 1000~
R₁ = 1 KΩ
R_x = 600 Ω var
R₂ = 100 Ω

Table 2

n.H₂SO₄, 1000~

R₁=1kΩ, R₂=600Ωvar.
R₂=100Ω

R _x	A	V	P
0	0.70	0.078	0.0546
10	0.68	0.082	0.0558
20	0.65	0.085	0.0553
30	0.62	0.087	0.0539
40	0.595	0.089	0.0530
50	0.575	0.091	0.0523
60	0.555	0.094	0.0522
70	0.53	0.094	0.0498
80	0.50	0.096	0.0480

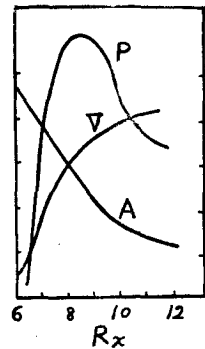
Table 3

n.KCl, 1000~

R₁=0Ω, R_x=40KΩvar.
R₂=100Ω

R _x	A	V	P
6	1.415	0	0
7	1.145	0.043	0.0475
8	0.900	0.105	0.0888
9	0.660	0.149	0.0983
10	0.500	0.180	0.0900
11	0.410	0.188	0.0771
12	0.340	0.230	0.0788

Fig. 8



n.KCl, 1000~
R₁ = 0 Ω
R_x = 40 KΩ var.
R₂ = 100 Ω

VI. 他の測定法との比較

上の結果は他の測定値¹⁾に比較してかなり小さく出ている。此は上述の粗い計算法や実験装置の不備の影響も多少あるだろうが次の様にも考えられる。即ち我々の方法に於ては外部回路より交流的分極電圧を加えないから界面の分極状態を常に一定に保ち乍ら測定を行つて居る。此に対し Impedance bridge 法では回路に挿入した発振器により

界面の分極状態を変化させてbridge
の零点を求めている。即ちこの場合
測定されるのは第10図のAを中心に
M, N なる分極変化に対する

$$\frac{QR}{MN} \sim \frac{d\sigma}{dE}$$

即ち微分的電気容量³⁾である。我々
の測定は積分的容量³⁾であるから
 $\overline{OS/PS}$ が測定される。

単位面積当りの電荷を測定して界
面の電気容量を計算する場合には

ods/dt を直接測定するのであるから本法とはその原理を異に
している。本法では周波数を種々変える事により界面の等価

Impedance を回路論的に探求する事が出来る。此の
点に至ると更に界面の運動学的理論³⁾の回路論的解釈
や吸着層³⁾の量子論に進まねばならぬ。

VII. 附 記

第5報⁵⁾で U-効果 II の発電機構が理論づけられた
が本報と関聯して次の現象をも説明しておこう。即ち
同報では界面一つの場合を述べてあるが、第11図に示
す様に界面の数を増加すると出力電圧が層数に比例し
て増加する。その解釈は次の如くである。即ちかゝる
擾亂子の等価回路は第12図の如くで界面を示す con-
denser の polarity は静電気学に通常見られる正負の
交代でなく図の如き(1)と(2)の型の交代である。電
池は界面電位差の存在を意味するがその内抵抗 r は界
面の leakage に相当しこれは無視出来る程度とする⁷⁾
擾亂子内の右向の電流を正にとると振動による交流電
圧発生は、負荷抵抗 R , 界面電荷密度 σ とすると

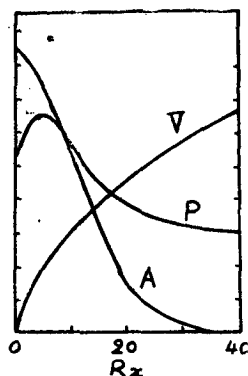
(1)型について

$$v_1 = Ri_1 = R \frac{dQ_1}{dt} = R \cdot \sigma \frac{ds_1}{dt}$$

Table 4
n. KCl, 1000~
 $R_1=1K\Omega$, $R_x=600\Omega$, $R_2=100\Omega$

R_x	A	V	P
0	0.47	0.0440	0.0207
5	0.45	0.0505	0.0227
10	0.41	0.0515	0.0211
15	0.36	0.0525	0.0189
20	0.32	0.0536	0.0170
25	0.31	0.0535	0.0166
30	0.31	0.0545	0.0169
35	0.30	0.0560	0.0168
40	0.30	0.0415	0.0167

Fig. 9



n. KCl, 1000~
 $R_1 = 1 K\Omega$
 $R_x = 600 \Omega \text{ var.}$
 $R_2 = 100 \Omega$

Fig. 10

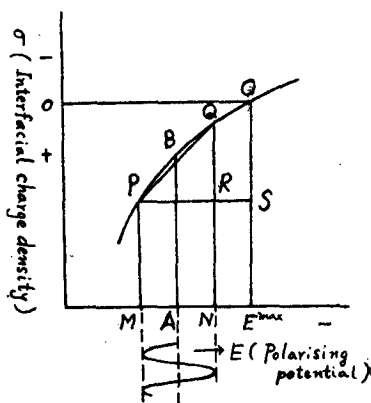


Fig. 11

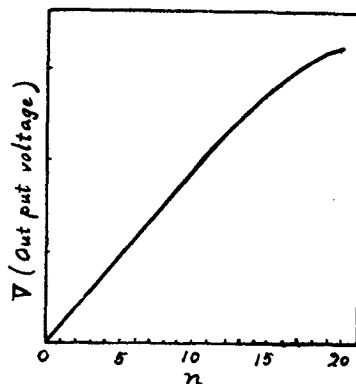


Fig. 12

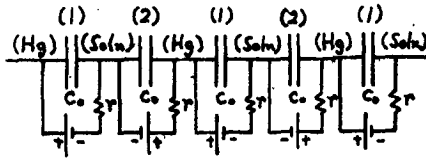
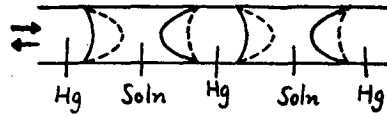


Fig. 13



(2)型について

$$v_2 = -Ri_2 = -R \frac{dQ_2}{dt} = -R\sigma \frac{ds_2}{dt}$$

(1)型の界面の増大する時は(2)型の界面は減少するから (第13図)

$$ds_1/dt = -ds_2/dt \equiv ds/dt$$

従つて全出力電圧 V は界面数を n とすると

$$\begin{aligned} V &= \sum_{(1)} v_1 + \sum_{(2)} v_2 \\ &= R\sigma (\sum_{(1)} ds_1/dt - \sum_{(2)} ds_2/dt) \\ &= nR\sigma (ds/dt) = n |v_1| = n |v_2| \end{aligned}$$

で與えられる。

VIII. 結 語

水銀-溶液界面を機械的に振動させる時それと同一特性の交流がとり出される (U-効果 II) がこれに「最大電力供給の原理」を適用して新しい界面電氣容量測定法を考案した。即ち水銀-溶液界面を振動させて交流を発生させる時に負荷 Impedance を変化させると或る点で負荷に供給される電力に最大が見られる。この点の負荷 Impedance は丁度攪亂子の内部 Impedance に等しいからこれより單位界面積当りの電氣容量が計算される。実際にこの方法により水銀-n.H₂SO₄aq.及び水銀-n.KClnaq.のそれを測定した所夫々20.24及び 16.02 $\mu F/cm^2$ であつた。而して本法の発電機構は界面電氣二重層の capacity current によるから、界面に外部回路より交流的分極電圧を與えて微分的電氣容量を測定している Impedance bridge 法と異つて居り、界面の分極状態は常に不変である。又直接法とは異なり充電放電の電流を直接測定するのではないから本法では界面の回路論的探求が可能である。

尙本報では簡単な實驗結果しか記していないが更に精しい研究結果については次の機会に述べよう。

本研究は文部省科学研究費並に試験研究費によるものである。又實驗に當つては京都大学農学部学生千田, 西沢両君に多大の助力を賜つた。記して深謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) Philpot, Phil.Mag. [VII] **13**, 775 (1932).
Frumkin, Z. physik. Chem., **103**, 55 (1923); *Ergebn. exakt. Naturw.*, **7**, 235 (1928).
Proskurnin u. Frumkin, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 110 (1935).
Iknovič, *Collection*, **8**, 170 (1936).
Boeke u. van Suchtelen, *Z. Elektrochem.*, **45**, 753 (1936).
Grahame, *J. A.C.S.*, 2975 (1949) . *ibid.*, **71**, 2978(1949).
鈴木, 電氣化学, **18**, 82 (1949).
- 2) Guggenheim, *J. physic. chem.*, **33**, 842 (1929).
- 3) Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
- 4) 上田, 渡辺, 辻, 化学研究所報告, **20**, 28 (1950).
- 5) 上田, 辻, 渡辺, 化研講演集 **18**, 108 (1949).
- 6) 上田, 辻, 渡辺, *ibid.*, **19**, 44 (1949).
- 7) Grahame, *loc. cit.*, *J. A. C. S.*, **68**, 301 (1946).
- 8) Helmholtz, *Wied. Ann.*, **7**, 337 (1879).

・(昭和25年5月30日受理)