

電気化学的複合素子

山口 勝也*・小川 博司**

Electrochemical Compound Device

Katsuya YAMAGUCHI and Hiroshi OGAWA

Abstract

Electrochemical compound device has been developed.

Tantalum electrolytic rectifier is combined with an accumulator.

Tantalum electrode of the rectifier has an oxidized film Ta_2O_5 metamorphosed by heating treatment.

The positive pole of an accumulator is used as the cathode of tantalum electrolytic rectifier and the electrolytic solution of an accumulator is directly used as the electrolytic solution of tantalum rectifier.

When the negative pole of an accumulator is used as the cathode of tantalum rectifier, the specific gravity of electrolytic solution, and the electromotive force of an accumulator are decreased.

1. 緒 言

タンタルの酸化被膜 Ta_2O_5 はn型半導体であり、それを用いたタンタル電解型整流器は以前から知られている¹⁾。

山口は先に加熱処理化成法により良好な整流特性を示すタンタルの酸化被膜を得ることを発表し²⁾、またこの方法で得た酸化被膜を有するタンタル針を用いて低周波領域で良好に動作し、高い逆耐圧を示す電解型ダイオードを試作し³⁾、その諸特性⁴⁾およびp-n接合等⁵⁾について種々報告した。

最近種々な液体電気素子が開発されて来ているが⁶⁾、もっとも広く実用に供されている液体素子は蓄電池である。筆者等は電解型整流器を蓄電池と組合わせた複合液体素子を試作したので以下それについて報告する。

2. 実験および結果

実験に使用した装置を Fig. 1 に示す。鉛蓄電池の電極としては、日本電池(株)製GS-P2-2型、容量24Ahの蓄電池(新品)の電極を用い、縦13cm、横17cm、高さ18cmのガラス製実験槽の中に比重1.25

(24°C)の稀硫酸液2800ccとともに入れて供試蓄電池とした。初充電は充電電流2.4Aで50時間連続して行ない初充電終了後蓄電池の起電力は2.15V、電解液比重は1.26であった。

タンタル電解型整流器を蓄電池の中に組込むために筆者等は Fig. 1 から知られるごとく、蓄電池の正極または負極をタンタル整流器のカソードとして利用し、蓄電池の電解液をそのまま整流器の電解液として利用することにした。整流器のアノードとしては三光特殊金属(株)より購入した純度99.9%、厚み0.1mmのタンタル板を Fig. 1 に示すような寸法に切り取り、670°Cの電気炉(発熱体非露出)中に挿入し、約12秒間加熱(空気雰囲気)して酸化被膜を化成させたものを使用することにした。

蓄電池の正極または負極を整流器のカソードとして使用することにより、蓄電池の起電力および電解液の比重がどのような影響を受けるかを知るためにまず蓄電池を起電力2.15V、電解液比重1.26の充電状態としておき、毎日1時間午前8時から同9時まで顕微鏡の光源用ランプを負荷として放電電流2.4Aで放電させ、引きつづいて8時間つまり午前9時から午後5時迄入力交流電圧30V、直流出力電流0.8A、負荷抵抗15Ωの状態ですべて整流動作を行なわせ、毎日放電動作を開始する

* 応用物理教室

** 電気工学科学生、現在名古屋大学大学院電子工学専攻科学生

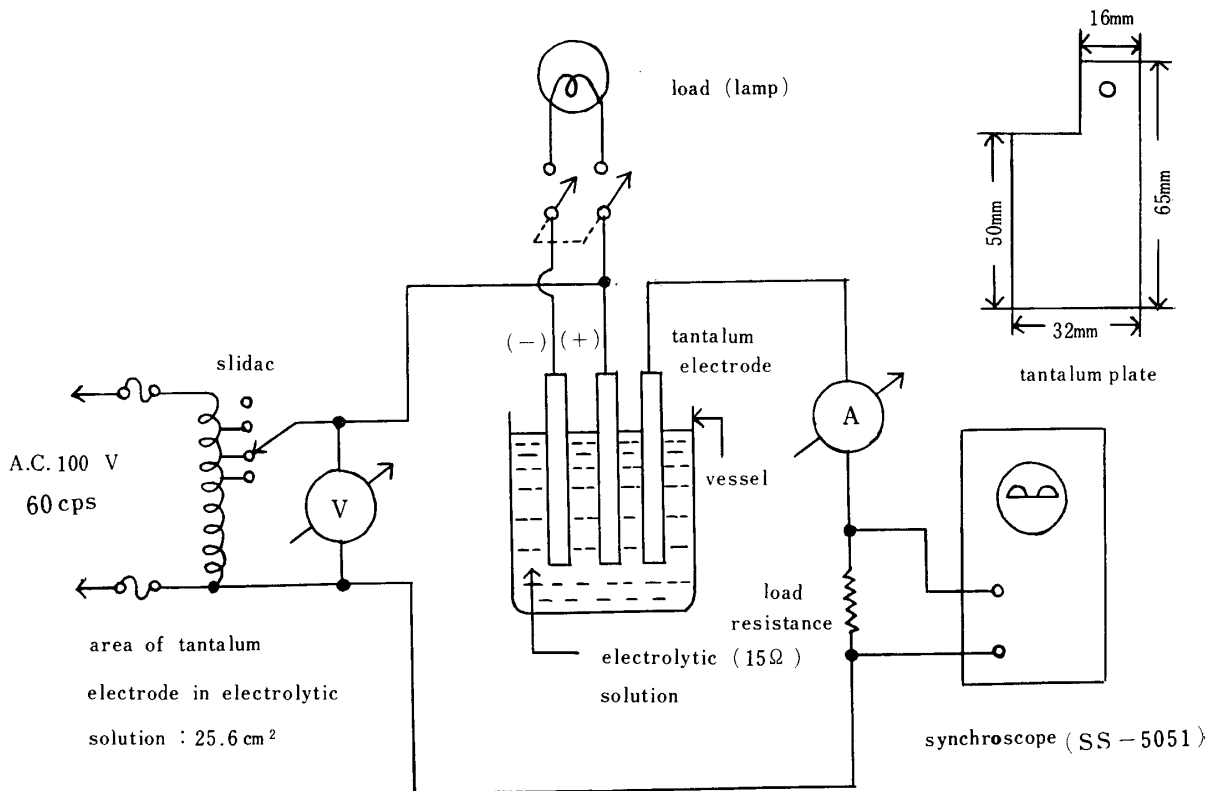


Fig. 1 Experimental apparatus.

直前蓄電池の起電力と電解液比重の測定を行なった。

実験は整流動作に蓄電池の正極を使用した場合と負極を使用した場合とについて行なわれた。以上の実験結果を整流動作を行わず、毎日1時間づつ放電動作のみ行なった場合の結果と比較して蓄電池電圧につい

ては Fig. 2 に、電解液比重については Fig. 3 にそれぞれ示す。1回の実験とは、整流動作も行なう場合午前8時から1時間放電動作を行ない、引きつづいて8時間整流動作を行なったことを意味し、整流動作を行わず放電動作のみの場合午前8時から1時間放電動

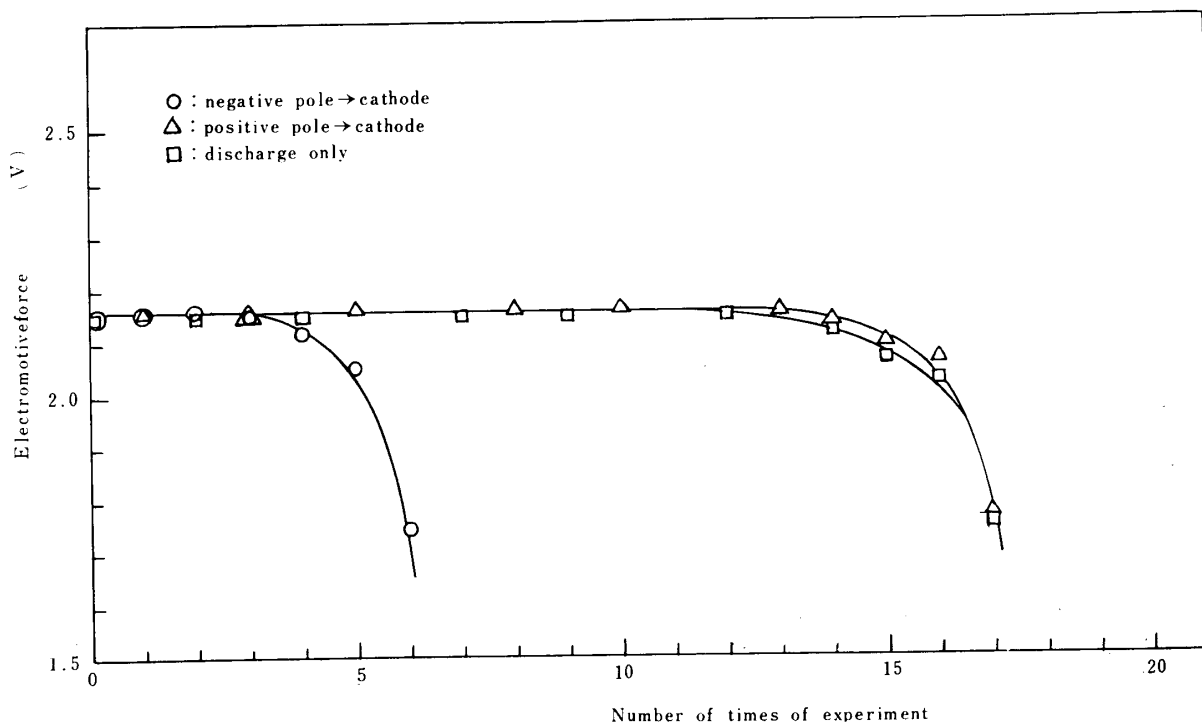


Fig. 2 Variation of electromotiveforce.

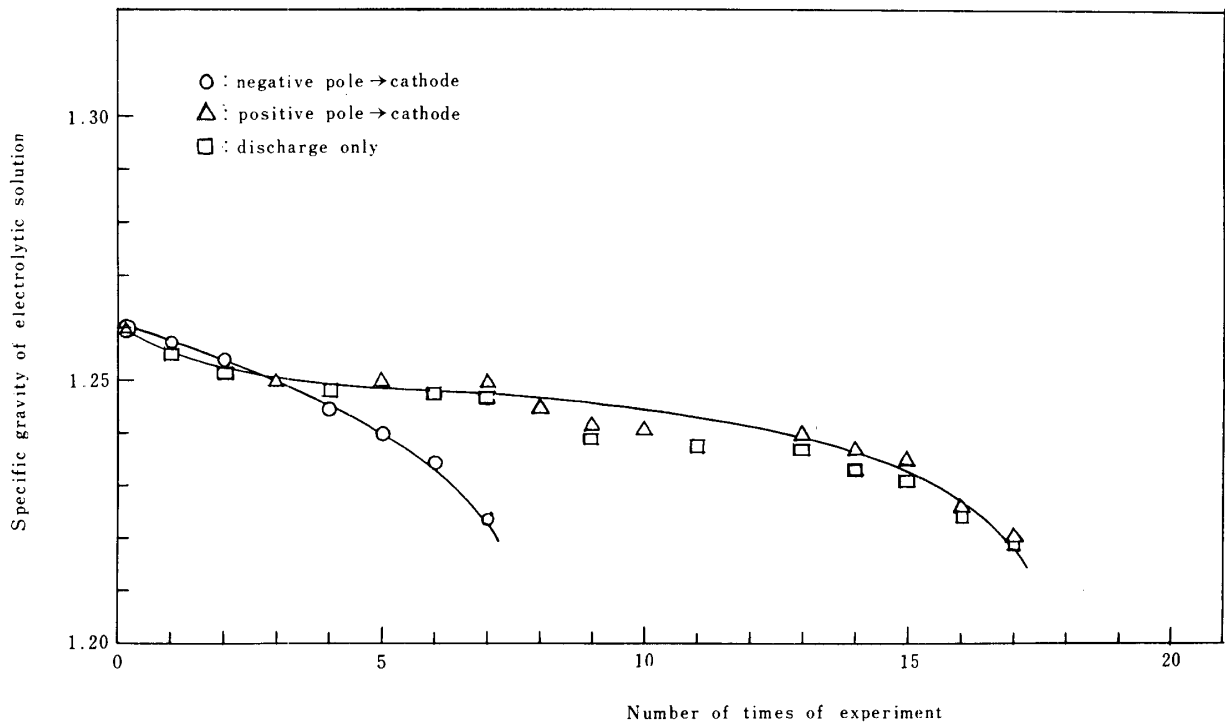
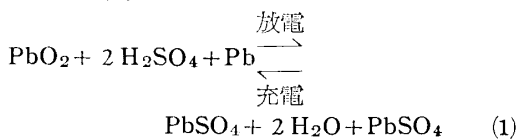


Fig. 3 Variation of specific gravity.

作を行なったことを示すものである。Fig. 2およびFig. 3から知られるごとく、整流器のカソードとして蓄電池の負極を用いた場合蓄電池の性能は悪い影響を受けるが、蓄電池の正極を用いた場合は負極を用いた時に見られたような悪影響は見られない。この結果から鉛蓄電池とタンタル電解型整流器とを組み合わせるには整流器のカソードとして蓄電池の正極を利用すればよいことがわかる。

整流出力の波形の一例をFig. 4に示す。蓄電池の化学反応は一般に



と表わされる⁸⁾が、これは充放電の結果を示すもので

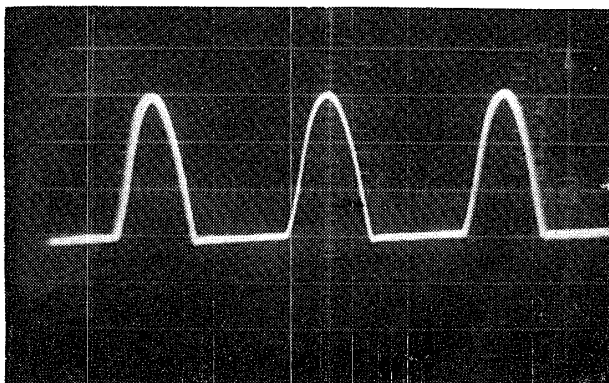
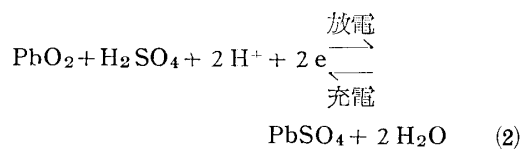


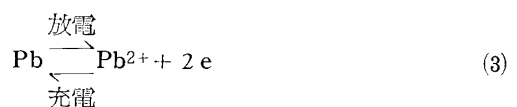
Fig. 4 Wave form of D. C. out put.

あり、正負各電極における反応は次のごとく考えられている⁹⁾。

(正極)



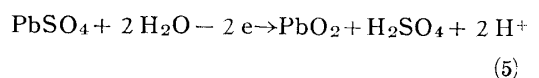
(負極)



いま筆者等の実験において蓄電池の正極(PbO₂)をカソードとして整流動作を行なわせた時、カソードがアノードに対して正電位になるように入力交流電圧の半サイクルが印加した場合(整流器が導通状態になった時)を考えるとアノードおよびカソードにおける反応は



(カソード)



と考えられる。(5)式は蓄電池が充電する時の正極の反応を示す式((2)式の充電の場合)と同様であり、この反応が生起すると考えることにより整流動作終了後蓄

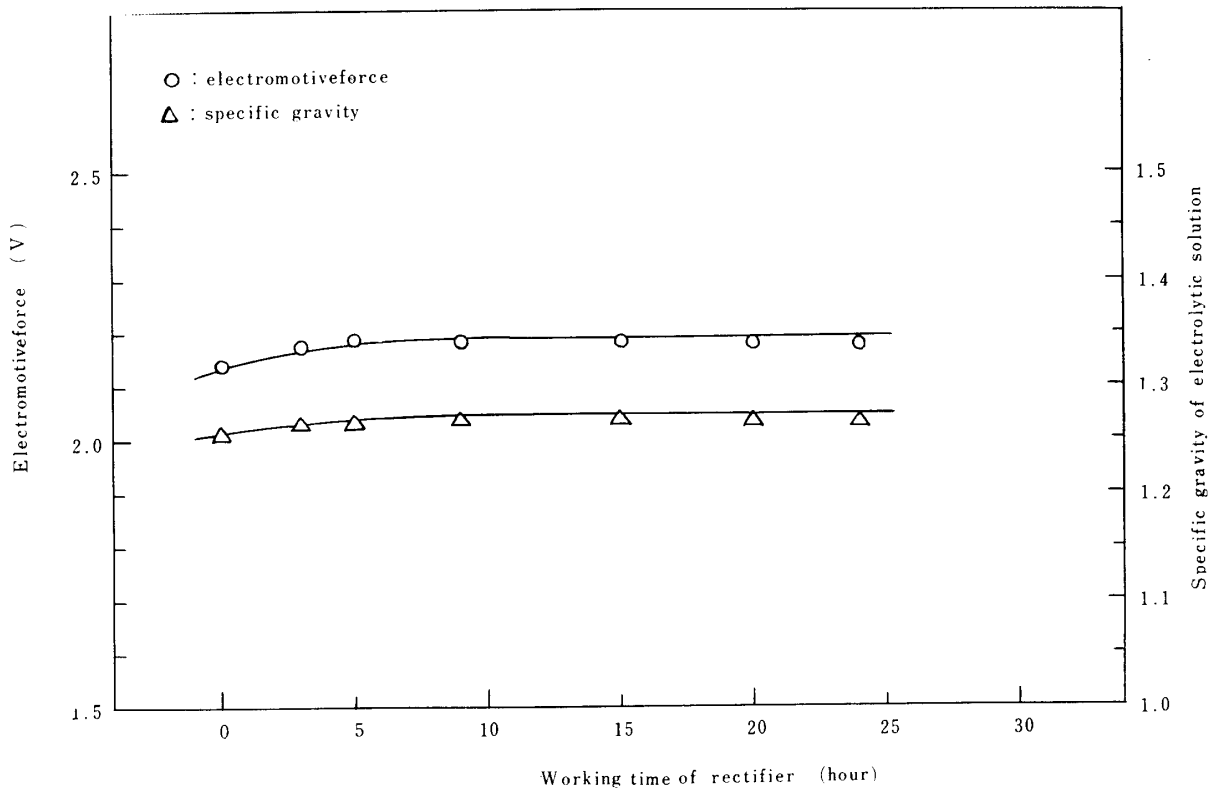


Fig. 5 Increase of electromotiveforce and specific gravity.

電池電圧および電解液比重がわずかではあるが増加しているのを理解することが出来る。

整流動作を行なうことにより、蓄電池電圧および電解液比重が増加する様子を Fig. 5 に示す。結局蓄電池の正極をカソードとして整流動作を行なわせることにより正極にのみ充電時の反応が生起したことになるものと考えられる。またカソードがアノードに対して

負電位になるように入力交流電圧の半サイクルが印加した場合を考えるとこの時生起するアノードおよびカソードの反応は

(アノード)

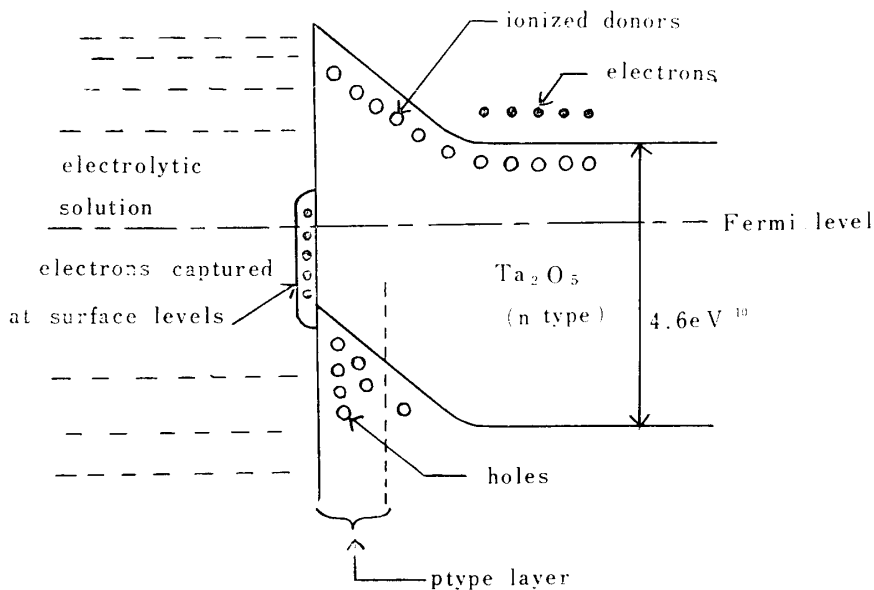
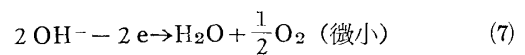
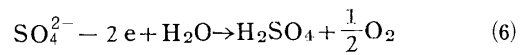
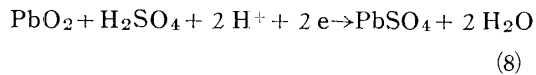


Fig. 6 Schematic diagram of energy band structure.

(カソード)



と考えられるが、この場合整流器はカット・オフの状態にあるため上記の反応はわずかな量の漏洩電流によるものであるから、余り重要な意味は有しないものと考えられる。ただアノード（タンタル電極）において発生する酸素は n 型半導体であるところのタンタル酸化被膜 Ta_2O_5 の表面にエレクトロン・アクセプターとして吸着し、極めて薄い p 型層を生ずることにより p-n 接合を形成し整流動作を行なう原因になるものと考えられ重要な意味をもっている。整流動作が行なわれている時のタンタル酸化被膜面のエネルギー帯構造の模型図を Fig. 6 に示す。

つぎに筆者等の実験において蓄電池の負極 (Pb) をカソードとして整流動作を行なわせた時、カソードがアノードに対して正電位になるように入力交流電圧の半サイクルが印加した場合（整流器が導通状態になった場合）を考えると各極の反応は

(アノード)

(4)式と同じ

(カソード)



と考えられる。(9)式は蓄電池が放電する場合の負極の反応を示す式と同様であり、(9)式および(10)式の反応を考えることにより蓄電池の電圧が低下し電解液比重が減少するのを理解することが出来る。カソードがアノードに対して負電位になるように入力交流電圧の半サイクルが印加した場合の反応は前に述べたごとく、アノードにおける酸素発生以外重要な意味をもつものがないので省略する。

以上述べたごとく、鉛蓄電池にタンタル電解型整流器を組み合わせるには蓄電池の正極を整流器のカソード

として利用すれば蓄電池の性能を損うことがないことが明らかになった。

3. 結 言

鉛蓄電池の機能を阻害することなく、タンタル電解型整流器をそれに組込んで複合素子を試作することが出来た。

一般に液体素子は電解液の補充、ガスの発生など保守上の難点があるが、しかし(1)構造が簡単で製作が容易である、(2)温度の影響を受けにくい、さらにものによっては、(3)放射線の影響を受けにくい¹¹⁾、(4)流動性を利用し得る¹¹⁾、(5)自己修復能力がある¹¹⁾、等の利点を有するものであり、各種の液体素子が単独で用いられるのではなくて、筆者等が試作した素子のごとく何種類かの素子が結合して複合素子を形成するようなものも液体素子発展の一つの方向として考えられるのではないかと思われる。

終りにのぞみ本研究を遂行するにあたり終始有益な助言を賜った宇部工業高等専門学校電気科籠田助教に厚く感謝します。

参 考 文 献

- 1) 電気学会：電気工学ポケットブック，(1956) p.385
- 2) 山口勝也：応用物理，**32**，344 (1963)
- 3) 山口，小川：信学誌，**45**，1865 (1963)
- 4) 山口，小川：信学誌，**47**，1197 (1964)
- 5) 籠田，山口：信学誌，**43**，1457 (1965)
- 6) 向坊，朝倉：電気化学，**34**，2 (1966)
- 7) 向坊，朝倉：電気化学，**34**，166 (1966)
- 8) 江上他：化学概論，(1952) p.159
- 9) 電気化学協会：電気化学便覧，(1953) p.604
- 10) 白鳥，城上：電気化学，**30**，892 (1962)
- 11) 押田勇雄：液体の電気物性，(1964) p.338

(昭和41年8月29日受理)