考 察

析出温度によって析出炭素のその後の熱的挙動に差異が認められたが、他の炭素質と比較すればその特異性は明確である。このような熱処理にともなう変化の特異性を説明するのに二つの考え方が可能であろう。その一つは同一温度で析出した炭素が何種類かの異なった構造をもつ炭素質の集合体からなると考えることである。すなわち d_{002} と d_{004} から求めた面間隔に大きな差のみられる場合が多かったことや、前報¹⁾の電子顕微鏡写真から異なった形態の析出物の混在がみられたことなどがこの立場を支持するものである。

もう一つの考え方はこれらの析出炭素が本質的に一般の炭素質とは異なった構造をもつとみることである。このことは図1で示

したように全ての析出炭素の d_{002} , d_{004} 回折線がまったく対称であること、また前報¹⁾で述べた電子顕微鏡写真で輪かく不明瞭な小粒子だけからなり、混合物とは認め難い 425°C 以下の析出物において d_{002} と d_{004} から求めた面間隔の差がもっとも大きかったことなどから支持される。

著者らはこれまでの実験事実からみて後者の方が主要な原因であると考えている。目下のところこの析出炭素の基本的構造を明示することはできないが、析出時の結晶子の大きさが小さいにもかかわらず小さな面間隔を示し、その後の加熱によって L_c , L_a が増大するにつれて面間隔が大きくなりながら一般炭素質の関係に近づくことから、析出時においては L_c , L_a の大きさの割に面間隔を小さく抑制するような構造が存在し、それが 1500~2000°C 以上での加熱によって逐次解消されるものと考えている。

水酸化バリウム溶液中におけるチタンの電解酸化皮膜の作成

(昭和 46 年 2 月 3 日 受理)

山崎 匡毅・野崎 弘^{*1}

1 緒 言

アルミニウム、タンタル、チタン、ジルコン等の金属表面にアノード酸化により、絶縁性酸化皮膜が形成されることはよく知られている^{1,2)}。これらの皮膜は種々の電解コンデンサーの絶縁体として広く利用されている。他方、チタン金属電極を水酸化バリウム溶液で交流電解することにより、著者らはバリウムを含むルチル型の皮膜を作成できることを見出した³⁾。もし、種々の交流電解法により大きな誘電率を持つチタン酸バリウム (BaTiO_3) のような皮膜を作成できれば、電解コンデンサーとの関連上興味あることと考えられる。また、本研究のようにバリウムをチタン酸化皮膜にドーピングする交流電解法は、他のアルカリ土類金属のドーピングにも適用できるであろう。本報では、交流を用いたチタン酸化皮膜の作成法を直流を用いた作成法と比較検討し報告する。

2 実 験

使用したチタン金属は ST-40 チタン (酸素 0.2% 以下、窒素 0.05% 以下、水素 0.02% 以下、鉄 0.2% 以下) であり、電極の大きさは 40 mm×20 mm×1 mm である。まず次のような電解で電極の表面処理を行なった。電流密度 50 mA/cm² の正弦

波交流 (50 Hz) を用いて、電極を 25°C の 16 wt% の硫酸溶液中で 2 時間電解した。このように表面処理した電極を空气中にさらさないように注意し、次の 2 方法の電解によってチタン酸化皮膜を電極表面に作成した。

(I) 25°C の水酸化バリウム飽和溶液中において、5 mA/cm² の電流密度で電極を 1 時間アノード化成した。

(II) 50 Hz から 500 Hz の正弦波交流を用いて、図 1 に示すように電極を水酸化バリウム飽和溶液中で電解した。この場合、最初 40 mA/cm² の電流密度で 1 時間、次に 70 mA/cm² の電流密度で 1 時間半電解した。電解と共に溶液の温度は上昇するが、電解液の濃度を常に飽和に保った。

(II) の作成方法において、皮膜形成が進行するにつれて電解電流が電解電圧に対してどのように変化するかを図 1 に示す接続で 2 現象オシロスコープにより観察した。上の (I) と (II) の

図 1 交流電解における実験装置と 2 現象オシロスコープの接続図

1: 通常電源 (50 Hz, 100 V), 2: 発振器, 3: 電力増幅器, 4: 2 現象オシロスコープ, 5: 抵抗 (1 Ω), 6: チタン電極, 7: 対極 (炭素), 8: 電解液, 9: マグネチックスターラー

*1 Masaki YAMAZAKI, Hiroshi NOZAKI 東京大学生産技術研究所：東京都港区六本木 7 丁目。

1) L. Young, "Anodic Oxide Films", Academic Press Inc., London and New York, 1961.

2) D. A. Vermilyea, "Advances in Electrochemistry", Vol.3, Ed. P. Delahay, Interscience Publishers Inc., New York, 1963.

3) M. Yamazaki, H. Nozaki, J. Electrochem. Soc., 118, 400 (1971).

作成方法で得られた皮膜の組成と構造を明らかにするために、皮膜をX線マイクロアナライザーと電子線回折で調べた。また、皮膜の表面を光学顕微鏡で観察した。

3 結果と考察

交流電解による皮膜形成の進行状況は、2 現象オシロスコープで定性的に観察される。225 Hz の周波数についての結果を図 2 の写真に示す。(A) は交流電解開始直後の曲線であり、(B) は電解開始後 30 分の曲線である。(A) と (B) との比較でわかるように、電解時間と共に電流曲線 (I) と電圧曲線 (V) の位相がずれてくる。この位相のずれは電解にともない電極表面に酸化物の絶縁体が生じることに起因する。すなわち、良導体である電解液と金属電極との間に、酸化皮膜という絶縁体が生じるからである。このようすはモデル的には電解の進行と共にサンドウィッチ型のコンデンサーが構成されることと等価である。この位相のずれは電極と溶液の界面における電気二重層によるものではない。もし、電気二重層による位相のずれであるなら、電解初期においても電解電流と電解電圧との位相はずれるはずである。しかし、図 2 の (A) からわかるように、電解初期では位相はほとんどずれていない。また、図 2 の (B) の電流曲線 (I) はひずみ波となっているが、これは酸化皮膜生成による整流性、反応の不可逆性によるものであると考えられる。

図 2 2 現象オシロスコープで観察される電解電流と電圧の曲線の時間的变化 (周波数 225 Hz, (I) は電流曲線, (V) は電圧曲線)

(A): 電解開始直後 (B): 電解開始 30 分後

顕微鏡写真によると、前節で述べた (I) と (II) の作成方法で得られた皮膜は、両方とも多結晶質のものであった。

次に、X線マイクロアナライザーで調べた結果を図 3 に示す。(A) はアノード酸化皮膜のスペクトルであり、(B) は交流電解による皮膜のスペクトルである。この結果よりアノード酸化で得た皮膜はバリウムを含まないが、交流電解で得た皮膜はバリウムを含むことがわかる。バリウムは非常に大きなイオン化傾向を持つので、金属バリウムやバリウム酸化物は水溶液中では安定になり得ない。しかし、従来から、バリウムはチタンと種々の化合物 (BaTiO_3 , BaTi_2O_6 , BaTi_3O_7 , BaTi_4O_9 等) を作って安定化す

図 3 X線マイクロアナライザーによる解析

(A): アノード酸化皮膜のスペクトル, (B): 交流による酸化皮膜のスペクトル

る傾向があることが知られている⁴⁾。交流電解では電流の極性が周期的に変わるので、陽極時で生じる酸素と陰極時で生じるバリウムとがチタン電極上で反応して、バリウムを含むチタン酸化皮膜が形成されるものと考えられる。なお、いかにしたらより多くのバリウムを含ませることができるかということは今後の課題である。

次に、皮膜の電子線回折の結果を図 4 に示す。(A) はアノード皮膜の電子線回折写真であり、(B) は交流による皮膜の電子線回折写真である。この結果より、アノード皮膜は、アナターゼ型のものが主であり、交流による皮膜はルチル型のものが主であることがわかった。室温ではアノード皮膜が非結晶質のものやアナターゼ型のものになり易く、高温ではルチル型のものになり易いことは知られている⁵⁾。しかし、交流電解ではなぜ皮膜がルチ

図 4 酸化被膜の電子線回折写真

(A): アノード酸化皮膜の回折 (アナターゼ)

(B): 交流による酸化皮膜の回折 (ルチル)

4) D. E. Rase, R. Roy, *J. Amer. Cera. Soc.*, 38, 102 (1955).

5) 小泉達也, 中山忠行, 電気化学, 37, 370 (1969).

ル型のものになるのかは現在のところはっきりしない。

皮膜の厚さを調べるために、それぞれの酸化皮膜に金を真空蒸着して、サンドウッチ型のコンデンサーを作り、これらのコンデンサーの電気容量をインピーダンスブリッジ (1000 Hz) で測定した。個々の試料で容量のパラツキが相当あった。Huber 等はアノード酸化皮膜の誘電率を 40 としているので⁶⁾、この値を用いるとアノード酸化皮膜の膜厚は約 0.5μ であった。また、ル

6) F. Huber, J. Bloxsom, *Trans. IRE CP-8*, 80 (1961).

チルの中の少量のバリウムはルチルの誘電率を大きく変えないという報告があるので⁷⁾、交流による皮膜の誘電率を 100 とすると、交流により生成した皮膜の膜厚は約 2μ であった。

本研究にさいし、有益な御助言を頂いた Norman Hackerman 博士 (Rice University) ならびに、実験に協力された梅田貞之氏 (芝電気株式会社) に深く感謝する。

7) E. N. Bunting, G. R. Shelton, A. S. Creamer, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 38, 337 (1947).

電着フィルムにおよぼす塩類の影響^{*1,2}

(昭和 45 年 8 月 28 日 受理)

軽部 征夫・鈴木 周一^{*3}

1 緒 言

著者らは繊維性タンパク質コラーゲンの再生によるフィルムを成形する電気化学的方法を案出し¹⁾、これに関する基礎的研究を行なっている²⁻⁴⁾。

繊維性タンパク質コラーゲンの原料である各種動物の生皮、腸、腱などは保蔵上の理由から多量の塩化ナトリウムを含有している。すでに前報⁴⁾で報告したように、コラーゲンは陰極近傍で析出すると同時に、電気浸透によって脱水され、ち密なフィルムとなる。しかしコラーゲン・フィブリル電解液中にナトリウムなどのイオンが存在すると、電気浸透による脱水をさまたげて、フィルムの成形を困難にし、また Na^+ イオンは陰極で放電してアルカリを生成するため、アルカリによるコラーゲン・フィルムの変性などがおこり易い。そこで本報では塩化ナトリウム、その他の塩類の電着フィルムにおよぼす影響について検討することとした。

2 実験方法および装置

2.1 コラーゲン・フィブリル電解液の調整

常法に従って精製したコラーゲンを前報¹⁾において記した方法と同様に塩酸で十分に膨潤させた後、機械的方法で微細化してフィブリルとし、蒸留水および 0.1 N 塩酸を添加して、所定の濃度および pH に調整した。このコラーゲン・フィブリル液 250 ml に所定の量の塩化ナトリウムを添加してかきまぜ、それぞれ塩化ナトリウム濃度 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mmol/l のコラ

ーゲン・フィブリル液を調整した。

2.2 電着装置および方法

電着装置は前報¹⁾と同じもので、電極は陰陽両極ともに平滑白金板 (陰極: $4 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$, 陽極 (2 枚): $6 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$) を用いた。直流電源として、定電圧定電流装置 (三田村理研社製) を用い、定電流 (2 mA/cm^2) および定電圧 (122 V) でそれぞれ電着を行なった。また極間電圧は高感度記録計 (東亜電波社製 EPR-2 T 型) を接続して測定した。電解中コラーゲン・フィブリル電解液の温度を $20 \pm 0.5^\circ \text{C}$ に保った。

2.3 電着量および電着フィルムの含水量の測定

前報¹⁾と同様に電着量は電着後、湿フィルムをとり、 105°C で 12 時間乾燥した後、秤量して求めた。また電着フィルムの含水量は上記の乾燥前後の重量差から求めた。

3 実験結果および考察

3.1 コラーゲンの電着性におよぼす塩化ナトリウムの影響

0.37% コラーゲン・フィブリル液 (pH 3.6) を用い、上記 2.1 の方法に従い塩化ナトリウム濃度 0.5, 1.0, 1.5 mmol/l のフィブリル液 250 ml を調整し、それぞれについて定電流電解 (2 mA/cm^2) を 1 分間行なった。このさいの極間電圧の経時変化を図 1 に示す。

定電流電解において、コラーゲン・フィブリル電解液の組成変化が無視できる範囲内では極間電圧は、近似的に陰極上に析出したフィルムの電気抵抗と考えられる。図 1 からわかるよう

図 1 極間電圧の経時変化
フィブリル電解液: 0.2%, pH 3.6
電解条件: 電流密度 2 mA/cm^2 , 20°C
塩化ナトリウム濃度 (mmol/l)
(1): 0, (2): 0.5, (3): 1, (4): 1.5

*1 この報文を「繊維性タンパク質フィルムの電気化学的成形に関する研究 (第 6 報)」とする。

*2 前報 (第 5 報), 軽部征夫, 水口 純, 鈴木周一, 工化, 74, 971 (1971).

*3 Isao KARUBE, Shuichi SUZUKI 東京工業大学資源化学研究所: 目黒区大岡山.

1) 水口 純, 軽部征夫, 鈴木周一, 工化, 73, 2123 (1970).

2) 水口 純, 軽部征夫, 小林 武, 鈴木周一, 工化, 74, 134 (1971).

3) 軽部征夫, 金子 隆, 鈴木周一, 水口 純, 工化, 74, 253 (1971).

4) 軽部征夫, 水口 純, 鈴木周一, 工化, 74, 971 (1971).