

手で容易に連結し得られる構造としてある。従て装置を容易に移動運搬する事が出来る。

4) ガス抽出及び捕集装置, 分析装置等何れも更に細かく分解し得らるゝ構造としたので取外しが容易であるから洗滌にも又破損の修理にも便利である。

5) 目下分析法の研究と共に更に装置の改良を行ひつゝあり。試料等の表面に附着せる水及び分析操作中生成する

水に依る誤差につきても研究中である。

本研究遂行に當り日本學術振興會第 19 小委員會委員長始め各委員の與へられた御援助に對し深く謝意を表する次第であり、又本装置が本邦に於て廣く使用せらるゝに至つた事も委員各位の努力の結果で感謝の至りである。本分析装置は工業分析装置として設計せられ且廣く採用せられた點に於て世界最初のものと考へる。

## 炭素電極の電気傳導度に及ぼす氣孔の影響

林 範 二・秋 山 博\*

### EFFECT OF POROSITY ON THE ELECTRIC CONDUCTIVITY OF CARBON ELECTRODES

Hanji Hayashi and Hiroshi Akiyama

SYNOPSIS:—The approximate functional relation between the porosity and the electric conductivity of carbon or graphite electrodes was derived theoretically, and the probability of the formula showing the relation was confirmed by experiment.

#### 内 容 梗 概

炭素又は黒鉛電極の有孔度と比電気傳導度との近似的函數關係を先づ理論的に導き出し、次で其の關係式の確度を實驗により検討せり。

#### 目 次

- I. 定常電流界と靜電氣界との對應性
- II. 均一電界中に置かれた單一誘電體球
- III. 均一電界中に置かれた多數個の誘電體球。——有孔度の函數としての比電気傳導度。
- IV. 實 驗
- V. 結 言

#### I. 定常電流界と靜電氣界との對應性

電界の強さを  $\mathcal{E}$ , 電位を  $\varphi$ , 電荷密度を  $\rho$ , 電流密度を  $i$  比電気傳導度を  $\sigma$  とす。但獨逸文字はベクトルを表はす。定常電流界では  $\mathcal{E}$  は無渦動なれば

$$\nabla \times \mathcal{E} = 0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

又は

$$\mathcal{E} = -\nabla \varphi \quad \dots \dots \dots (2)$$

但  $\varphi$  は空間位置の一意的聯續函數である。

空間電荷と電場の強さに関しては Gauss の定理により

$$\nabla \cdot \mathcal{E} = 4\pi\rho \quad \dots \dots \dots (3)$$

尙電流の聯續性より

$$\nabla \cdot i = 0 \quad \dots \dots \dots (4)$$

但し

$$i = \sigma \mathcal{E} \quad \dots \dots \dots (5)$$

となるので、之等の關係式は  $\sigma$  を誘電率,  $i$  を誘電變位と考へた場合の靜電氣界の關係式と同一である。従て同じ條件の下では、定常電流界の電位, 電流分布, 平均比傳導度等は靜電氣界の電位, 誘電變位, 平均誘電率等を求むれば得られることになる。

$$\text{扱 } \sigma = 1 + 4\pi\chi \quad \dots \dots \dots (6)$$

と置くとき,  $\chi$  は誘電率  $\sigma$  なる部分の誘電化率となる。即ち電場の各部分は

$$\mathfrak{E} = \chi \mathcal{E} = \{(\sigma - 1)/4\pi\} \mathcal{E} \quad \dots \dots \dots (7)$$

にて成極してゐることとなる。無論(3), (4), (5)により

$$\nabla \cdot \mathfrak{E} = -\rho \quad \dots \dots \dots (8)$$

$\sigma$  の一樣な部分では(4), (5)より

$$\nabla \cdot \mathcal{E} = 0 \quad \dots \dots \dots (9)$$

従て、無論

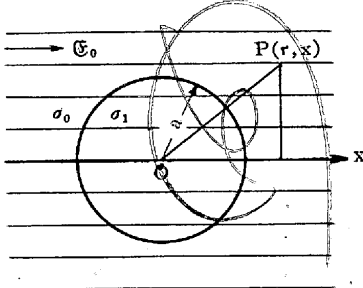
$$\nabla \cdot \mathfrak{E} = 0 \quad \dots \dots \dots (9')$$

即ち(3)又は(8)より、電荷は存在しない。電荷は唯  $\sigma$  分布が不均等な部分, 例へば互に異なる誘電率をもつた均質物質が相接する面にのみ現はれる。

\* 昭和電極株式會社

## II. 均一電界中に置かれた單一誘電體球

誘電率が一樣に  $\sigma_0$ , 電界強度も亦一樣に  $x$  方向に  $\mathcal{E}_0$ —



第 1 圖

又は  

$$\varphi = -E_0 x \dots\dots\dots(10)$$

なる均一電界を考へる。

各部は  

$$x_0 = (\sigma_0 - 1) / (4\pi) \dots\dots\dots(11)$$

の誘電化率で一樣に成極してゐる。

今こゝへ誘電率  $\sigma_1$  の均質誘電體球が入つた場合、電界その他がどうなるかを考へてみる。むろん電荷は球表面にのみ現はれる。

球の内外の電場の強さを夫々  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_0$ , 球内外の各々の成極による表面電荷を夫々  $\omega_1, \omega_0$  とすれば

$$\omega_1 = \oint \mathbf{n} \cdot \mathbf{D}_1 = \{(\sigma_1 - 1) / 4\pi\} \mathcal{E}_1 \cdot \mathbf{n} \dots\dots\dots(12)$$

$$\omega_0 = \oint \mathbf{n} \cdot \mathbf{D}_0 = \{(\sigma_0 - 1) / 4\pi\} \mathcal{E}_0 \cdot \mathbf{n} \dots\dots\dots(13)$$

但  $\mathbf{n}$  は球表面の法線單位ベクトルである。

ところで(4), (5)より境界條件として

$$\sigma_1 \mathcal{E}_1 \cdot \mathbf{n} = \sigma_0 \mathcal{E}_0 \cdot \mathbf{n} \dots\dots\dots(14)$$

従て總表面電荷  $\omega$  は

$$\omega = \omega_1 + \omega_0 = \{ \mathcal{E}_1 \cdot \mathbf{n} / 4\pi \} \{ (\sigma_1 / \sigma_0) - 1 \} \dots\dots\dots(15)$$

即ち  $x$  の  $\pm\infty$  端に現はれる管の  $\oint$  の成極による表面電荷を閉却すれば(實はこの電荷は  $\mathcal{E}_0$  なる電場の原因のうち考慮されてゐるのである。)球外は成極せず、球内のみ(15)により、成極してゐると考へても同一なることを示してゐる。或は球の内外を問はず、その誘電率を  $\sigma$  とすれば、其の成極  $\oint$  は(7)の代りに

$$\oint = (1/4\pi)(\sigma/\sigma_0 - 1)\mathcal{E} \dots\dots\dots(16)$$

と置いても差支へないのを示してゐる。

かくて球内電場が定まれば、其れに伴て表面電荷が定まり、之と元の電場により、外電場は定まることになる。

扱球のみが成極してゐると考へることにしよう。

今假りに球内部が  $x$  方向に均一に成極したとする。即ち

球内の電場の強さは一樣に  $x$  方向に  $\mathcal{E}_1$ , 又は電位  $\varphi_1$  は

$$\varphi_1 = -E_1 x = -K E_0 x \dots\dots\dots(17)$$

である。しからば球の能率  $m$  は、球の半径を  $a$  とすれば

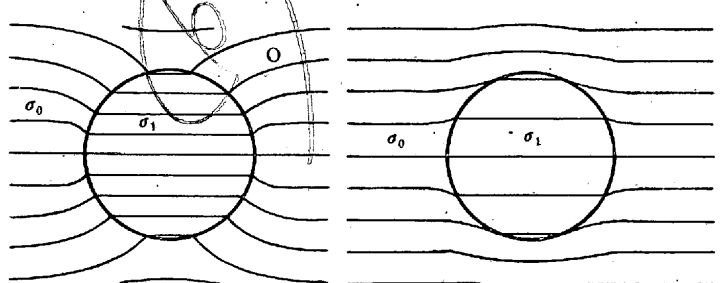
$$m = m \mathcal{E}_1 = K m \mathcal{E}_0 = (a^3/3) \{ (\sigma_1/\sigma_0) - 1 \} K \mathcal{E}_0 \dots\dots\dots(18)$$

となり、球外電位  $\varphi_0$  は

$$\varphi_0 = -E_0 x + (K m E_0 / r^2) \times (x/r) \dots\dots(19)$$

となる。無論、無限遠點では電場の強さは元の  $\mathcal{E}_0$  である。扱、之等の諸式は、球の表面を除けば電界條件(1)~(5)を凡て充してゐる。残るは境界條件だけであるが、其のうち(4), (5)に對應する  $(\sigma \mathcal{E})_n$  の聯續性は既に充してゐる。従て問題は境界面に於ける  $\varphi$  の聯續(それから當然導かれる  $\varphi$  のグラジエント即ち電場の強さの切線成分の聯續)を満すやうな常數  $K$  の値が存在するか否かに關はり、もし存在すれば其れが求むる解となることになる。

扱  $r=a$  に對して  $\varphi_1 = \varphi_0$  と置けば(17), (18)及び(19)より



第 2 圖

第 3 圖

$$K = 3 / \{ (\sigma_1/\sigma_0) + 2 \} \dots\dots\dots(20)$$

即ち求むる解は得られた。従て

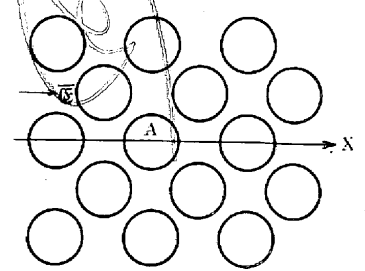
$$m = K m \mathcal{E}_0 = \{ a^3 (\sigma_1 - \sigma_0) / (\sigma_1 + 2\sigma_0) \} \mathcal{E}_0 \dots\dots\dots(21)$$

かくて  $\sigma_1 > \sigma_0$  なる場合及び  $\sigma_1 < \sigma_0$  なる場合の誘電變位線圖は夫々第2圖及び第3圖の如くなる。無論  $\sigma_1 = \sigma_0$  なる場合は元のまゝである。

## III. 均一電界中に置かれた多數個の誘電體球

誘電率  $\sigma_0$  なる均一電界中に誘電率  $\sigma_1$  なる誘電體球が單位立方體毎に  $n$  個存在する場合を考へる。今

其のうちの任意の誘電體球例へば  $A$  及びその近傍に於ける電場の強さを  $\mathcal{E}$ ,  $A$  自身の成極の結果  $A$  球の表面



第 4 圖

に生じた電荷による電場の強さを  $\mathcal{E}_A$  とすれば

$$\mathcal{E}_0 = \mathcal{E} - \mathcal{E}_A \dots\dots\dots(22)$$

は近似的に充分狭い範圍内では  $x$  方向に均一と考へても差

支へない。しからば A 球の成極による能率は (II) により  $mK\mathcal{E}_0 = m$  となる。従て単位体積毎の能率、即ち平均成極  $\bar{\mathfrak{P}}$  は

$$\bar{\mathfrak{P}} = nmK\mathcal{E}_0 = nm \dots\dots\dots (23)$$

となる。

今平均電場の強さを x 方向に一樣に  $\bar{\mathcal{E}}$ 、平均誘電率を  $\bar{\sigma}$  とすれば、(16) により

$$\bar{\mathfrak{P}} = \{1/4\pi\} \cdot \{(\bar{\sigma}/\sigma_0) - 1\} \bar{\mathcal{E}} \dots\dots\dots (24)$$

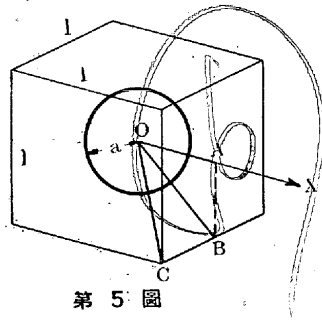
(24) に (23) 及び (21) を代入して

$$\bar{\sigma} = \sigma_0 \left\{ 1 + 4\pi na^3 \left( \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} \right) \left( \frac{\mathcal{E}_0}{\bar{\mathcal{E}}} \right) \right\} \dots\dots\dots (25)$$

ところで  $\mathcal{E}_0/\bar{\mathcal{E}}$  の近似値であるが、先づ球の半径を a, 全容積に對する球容積の比を v とするとき、球は平均して一邊が

$$\sqrt[3]{(4\pi a^3)/(3v)} = \sqrt[3]{(4\pi)/(3v)} a = l \dots\dots\dots (26)$$

なる正立方形の中央に一つ宛ある割合になる。但し  $l \geq a$  即ち  $v \leq 42\%$  の範囲に限る。扱、この正立方形内の平均の電場の強さは、(19) により x 方向に A 面に於ける平均電位  $\bar{\varphi}_{OA}$  の



第 5 圖

符號を反對にしたものを  $\overline{OA}$  で割たもの、即ち

$$\bar{\mathcal{E}} = \left( \frac{-\bar{\varphi}_{OA}}{\overline{OA}} \right) = \mathcal{E}_0 \left( 1 - \frac{Km}{r^3} \right) \dots\dots (27)$$

但し  $\bar{r}$  は球中心 O と A 面との平均距離である。ところで  $\bar{r}$  だが、

$$r_{\min} = \overline{OA} = l/2 \dots\dots\dots (28)$$

$$r_{\max} = \frac{\overline{OB} + \overline{OC}}{2} = \frac{1}{2} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \right)$$

$$l = 0.785 l \dots\dots\dots (29)$$

即ち

$$\bar{r} = 1/2(r_{\min} + r_{\max}) = 0.643 l \dots\dots (30)$$

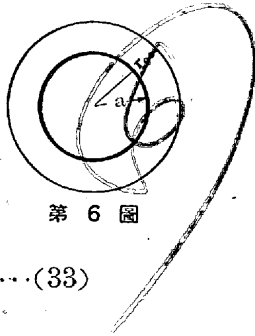
(27) の Km 及び  $\bar{r}$  に (21) 及び (30) より値を代入して

$$\bar{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 \left( 1 - \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} \times -0.898 v \right) \dots (31)$$

之より  $\mathcal{E}_0/\bar{\mathcal{E}}$  の値を求め (25) に代入すれば求むる式が得られたわけである。但

$$(4\pi a^3/3) \cdot n = v \dots\dots\dots (32)$$

然し、この結果は  $v \leq 0.42$  の範囲しか成立しない。そこで、より大なる適用範囲をもち得るために、近似的に半径 a の  $\sigma_1$  球は半径  $r_0$  の  $\sigma_0$  球内に一つづゝの割で存在すると假定する。



第 6 圖

$$\left\{ \frac{4\pi}{3} a^3 \right\} / \left\{ \frac{4\pi}{3} \pi r_0^3 \right\} = v \dots\dots\dots (33)$$

即ち

$$r_0 = a/\sqrt[3]{v} \dots\dots\dots (34)$$

従て  $\sigma_0$  球内の平均電場の強さは、正立方體の場合同様に

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{E}} &= \left( \frac{-\varphi_{0r_0}}{x_0} \right) = \mathcal{E}_0 \left( 1 - \frac{Km}{r_0^3} \right) \\ &= \mathcal{E}_0 \left( 1 - \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} v \right) \dots\dots\dots (35) \end{aligned}$$

従て (25) により  $\bar{\sigma}$  の代りに  $\sigma_v$  と置いて

$$\sigma_v = \sigma_0 \left\{ 1 + \frac{3v \left( \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} \right)}{1 - \left( \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} \right) v} \right\} \dots\dots (36)$$

尙 n 個の球が凡て同一半径 a なるときは第 7 圖から容易に判る如く

$$\sqrt{2} a \times 2a \times 2a$$

の容積のなかに球一個の割合が最大となる。

即ち

$$v_{\max} = 74\%$$

併しながら、各球の半径が異なるときは、平均成極  $\bar{\mathfrak{P}}$  は (23) の代りに

$$\bar{\mathfrak{P}} = \sum_n m_n \dots\dots\dots (37)$$

従て (32) の代りに

$$\sum_n \frac{4\pi a^3}{3} = v \dots\dots\dots (38)$$

と置いて (25) より (36) は、そのまゝ  $v = 100\%$  まで成立することとなる。

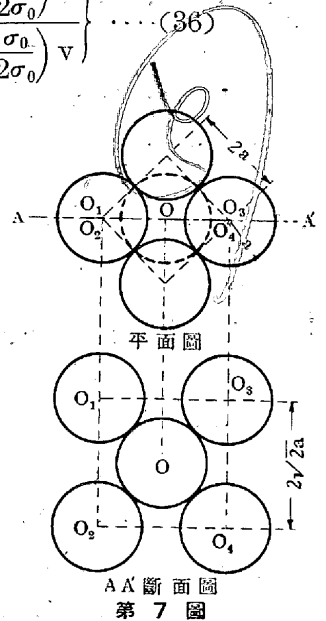
しからば (36) より  $v = 1$  に對して

$$\sigma_v = \sigma_1$$

となり、大變都合がよい。

かくて (I) により  $\sigma$  を誘電率でなく比電気伝導度と考へ  $\sigma_1 = 0$  と置けば (36) より

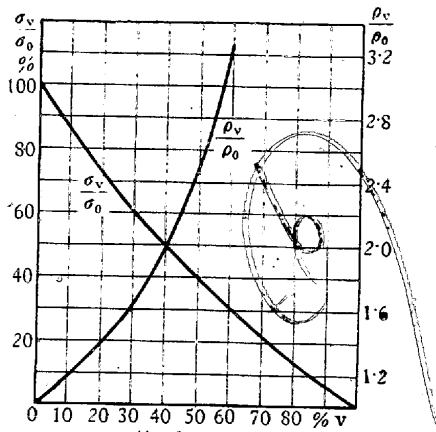
$$\sigma_v = \sigma_0 [1 - \{1.5v/(1+0.5v)\}] \dots\dots (37)$$



AA' 断面圖 第 7 圖

として、求むる均質炭素電極の比電気傳導度と有孔度との關係が得られたことになる。

第 8 圖は均質導電體の有孔度が變化した場合の比電気傳導度比曲線及び比電気抵抗比曲線（即ち



第 8 圖

$\frac{\sigma_v}{\sigma_0} - v$  曲線及び  $\frac{\rho_v}{\rho_0} - v$  曲線) である。但し  $\rho_v, \rho_0$  は夫々有孔度  $v$  及び  $0$  の場合の比電気抵抗である。

#### IV. 實 験

扱實驗であるが、先づ原料としては普通の炭素及び黒鉛電極と同一のものを用ひた。次に黒鉛粒子(又はブリーズ)の質料としての物理化學的特性及び粒度、ピッチ(及びターール)の物理化學的特性及び兩者(粒子と結合劑)の分量の比を一定に定め、同一方法により充分捏合後、壓力(從て壓縮度)を變へて成形し、然る後同一爐で同一焼成過程により小型電極を試作した。ところで、かゝる方法で出來た電極の實質部の物理化學的性質(例へば眞比重、水分、揮發分、灰分從て固定炭素分の含有量比等々)は誤差の範圍内で大體同一のものが得られるが、併し有孔度の變化範圍は餘り廣くはない。

因みに壓縮成形後の(未焼成)電極の有孔度は極端に脆くない限り餘り大きくはない。數%又は其れ以下と考へられる。唯、焼成するとき始めてピッチその他から揮發分を出し孔化及び泡化して有孔度は 15~30% となる。從て有孔度は原料、特に結合劑のもつ諸性質(その含有する揮發分及びその粘性と、特に加熱過程に伴ふそれらの量的質的變化の關係)及び其の(粒子に對する)配合比、それから焼成過程にかゝる。例へばピッチが多いとピッチコークスのやうに有孔度は高くなる。

そこで實驗は同一原料及び焼成過程により有孔度の僅か異なる電極を幾組か試作し、その各組について有孔度と比電気傳導度とを測定した。

今、一組の有孔度  $v$  及び  $(v + \Delta v)$  の電極の比電気傳導度を夫々  $\sigma_v$  及び  $\sigma_{v+\Delta v}$  とす。

$$\sigma_{v+\Delta v} = \sigma_v + \Delta v \left( \frac{d\sigma_v}{dv} \right) \dots \dots (38)$$

故に

$$\left( \frac{d\sigma_v}{dv} \right) = \frac{\sigma_{v+\Delta v} - \sigma_v}{\Delta v} \dots \dots (39)$$

そこで(39)に實測値をあてはめて  $(\frac{d\sigma_v}{dv})/\sigma_v$  を求め、次に(37)式から、同様の値を求めて比較してみた。即ち

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\sigma_v}{dv} \right) &= -\sigma_0 \frac{1.5}{(1+0.5v)^2} \\ &= -\sigma_v \frac{1.5}{(1-v)(1+0.5v)} \dots \dots (40) \end{aligned}$$

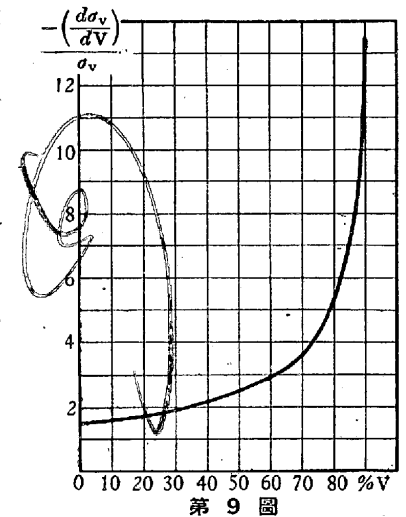
$$\therefore \left( \frac{d\sigma_v}{dv} \right) = -\frac{1.5}{(1-v)(1+0.5v)} \dots \dots (41)$$

尚第 9 圖には有孔度が變化した場合の

$$\left( \frac{d\sigma_v}{dv} \right) / \sigma_v$$

の理論的變化が示されてゐる。

實驗により得た値は第 1 表にある。



第 9 圖

第 1 表

組 番 號	有 孔 度 %	比 電 氣 傳 導 度 v	$\left( \frac{d\sigma_v}{dv} \right) / \sigma_v$
( I )	19.2%	135 v	- 4.73
	18.3	141	
( II )	31.0	54.2	- 4.37
	29.8	57.2	
( III )	32.8	35.3	- 4.43
	30.3	39.7	
( IV )	34.2	37.8	- 5.70
	28.3	56.9	

尚、比電気傳導度の測定にはケルビン・ダブル橋を用ひたが、試料(電極)が線と考へ得るほどに充分細長くはなかつたから、從て測定値は試料上での電位端子及び電流端子の位置の取り方如何に關係してくる。即ち、絶對値ではなくて相對値であるが、必要なのは、此の際(39)より

$$\left[ \left( \frac{\sigma_{v+\Delta v}}{\sigma_v} \right) - 1 \right] \cdot \left[ \frac{1}{\Delta v} \right]$$

即ち  $\sigma_{v+\Delta v}$  と  $\sigma_v$  との比だから、各々の値は相對値で一向差支へない。測定誤差も 2~3% 以下と考へられ大したことはない。問題は有孔度測定であるが、先づ試料(電極)中より小試片を切り取り、次に其の空中での重量( $G_1$ )水中

での重量 ( $G_2$ ) 及び回転ポンプを用ひて充分吸水させての重量 ( $G_3$ ) を測定、しかる後、次式により算出した。

$$v = (G_3 - G_1) / (G_3 - G_2) \dots \dots \dots (42)$$

ところで、電極は一般に均質といふわけにはゆかぬ。例へば周囲と中心では成形時の圧縮、焼成時の加熱過程の不均一により變てくる。特に有孔度測定用の小試片に比し、原料の粒度が粗いときは、試片の大きさが同一でも切取つた場所により變てくる。又、試片が大きすぎれば、吸水が困難になり、(気泡も増し)又装置上も困るが、小さ過ぎれば又、既述の有孔度の試片を切出した場所による偶然性が増す。特に回転ポンプのかける程度(真空度、従て吸水度)及び水中から取出してからの水のきり方(程度)は相當に影響する。従て有孔度は相當の誤差を含んでゐる。

扱、結果は理論値よりも、實測値の方が遙かに高い。その原因として——實驗が少し少なすぎる憾があるが、大體之を妥當と前提すれば——先づ、有孔度差  $\Delta v$  が小さく出過ぎてはゐぬといふことである。既述のやうに排氣従て試片の吸水が充分でない可能性、即ち  $G_3$  が小さすぎる可能性の他に  $G_2$  の測定に際して、水中で試片の表面に気泡が少し着きすぎ、従て  $G_2$  が少し軽く出す可能性により(42)式による  $v$  の値が、従て亦  $\Delta v$  が小さく出す可能性が考へられる。

次に気孔の形による影響である。気孔は假定された如く球では必ずしもなく、所謂“孔”即ち棒であり、或は平盤であり得る。ところで棒は(極端に長さはあつても容積のない場合を考へれば容易に推論される如く)その存在は電流線を餘り亂さない。従て、比電気傳導度は、さして低下しない。しかるに平盤では(その極端に薄くなつて容積零になつた場合を考へれば容易に推論される如く)平盤の面が電流線に並行な場合は何ら電流線を亂さないが、垂直なる場合は甚だしく亂す。即ち比電気傳導度は著しく低下する。

この適例は鱗片状黒鉛を絶縁質で出來た筒に入れ充分壓縮して、比電気傳導度を測定した場合である。その有孔度は低いに關らず、其の鱗片状黒鉛を原料として作つた電極の比電気傳導度に比し桁違ひに低い。

而して、斯かる扁平氣隙は原料の粒度が大きいとき、粒子が平面部を多くもつとき(例、鱗片状)特に現はれ易い。尙原料の無煙炭、コークス等が自身屢かゝる氣隙をもつことがある。

ともかくも  $(\frac{d\sigma_v}{dv})/v$  の實測値が高かつたのは、この平面

状氣孔によるものかと思はれる。

尙、本實驗では電極實質部を均質と考へた。即ち  $\sigma_0$  を均質なりと。氣孔に比し粒子の粒度が充分小さいときにはそれでいゝが、比較的に大きい一般の場合にはさうはいかない。次にその影響を考察してみる。

例へば第1表の(3)に用ひた電極の原料組成は第2表のやうである。

第 2 表

粒 子	結 合 剤	
	ピ ッ チ	タ ー ル
無 煙 炭 粉 1,200g	200g	50g

今考察を簡略にするため、焼成電極を無煙炭のなかに氣泡と焼成結合剤が球状をなして多數散在してゐるものと見なす。扱(36)式を比電気傳導率  $\sigma_0$  なる均質媒體中に  $\sigma_n$  なる導電體球が、比容積  $v_n$  なる場合に一般化すれば平均比電気傳導率  $\bar{\sigma}$  は

$$\bar{\sigma} = \sigma_0 \left\{ 1 + \sum_{n=1}^m \frac{3v_n \left( \frac{\sigma_n - \sigma_0}{\sigma_n + 2\sigma_0} \right)}{1 - \left( \frac{\sigma_n - \sigma_0}{\sigma_n + 2\sigma_0} \right) v_n} \right\} \dots \dots (43)$$

となる。

本例では  $\sigma_0$  は無煙炭の比電気傳導度、 $\sigma_1$  は焼成結合剤のそれ、 $\sigma_2$  は氣泡のそれ、即ち零である。

そして  $v_1$  は焼成結合剤の比容積、 $v_2$  は有孔度、無論  $m=2$  である。

扱  $v_1$  であるが、概算的に、焼成に當り結合剤の4割がとまるとすれば、有孔度30%のとき

$$v_1 = (1 - 0.3) \times \frac{250g \times 0.4}{1,200g + 250g \times 0.4} = 0.054 \dots \dots (44)$$

となる。同様に有孔度35%に對しては

$$v_1 = (1 - 0.35) \times \frac{250g \times 0.6}{1,200g + 250g \times 0.6} = 0.050 \dots \dots (45)$$

となる。但し概算だから、無煙炭とピッチ・コークスとの眞比重を等しいとみてゐる。

次に  $\sigma_0$  と  $\sigma_1$  との関係であるが(焼成度にかゝるはが)假に

$$\sigma_0 = 1.5 \sigma_1$$

と抑へれば(43)式より

$$\left. \begin{aligned} v_2 = 30\% \text{に對して } \bar{\sigma}/\sigma_0 = 58.9\% \\ v_2 = 35\% \text{に對して } \bar{\sigma}/\sigma_0 = 53.5\% \end{aligned} \right\} \dots (46)$$

之を(39)に代入すれば有孔率 30~35% の範圍で

$$[(d\sigma_{v_2})/(dv_2)]/\sigma_{v_2} = 1.835 \dots \dots (47)$$

即ちさして影響しないことになる。(第8圖参照)

もつとも、この際も結合質は當然球狀ではなく、寧ろ面狀をなす。即ち結合質  $\sigma_0$  中に球狀無煙炭  $\sigma_1$  が散在すると考へた方が實際に近い。

試みに此の假定のもとに計算すれば(47)の値は 2.07 即ち大きくなる。もつとも(詳細は略すが)  $\sigma_0/\sigma_1$  が本例の如く小なるときは、其の影響は小さい。併し黒鉛粒子と焼成ピッチの場合の如く  $\sigma_0/\sigma_1$  が 5.5 或は、それ以上なるときは、影響も大きく、場合によつては(47)の値は 2 倍にも達し得る。尙、かく球狀から外れる度合は、結合劑の比容積が小さい程大きい點に注意を要する。

## V. 結 言

かくて電極の電気傳導度に関する限り、有孔度の可及的に低いものを製造することが要求される。但しこの要求は絶對的のものではなく相對的一般的のものである。と言ふのは、我々の欲するものは、唯單に「比電気傳導度の大きな電極」と言ふのではない。我々の欲する良質電極は唯比電気傳導度が高いのみならず、更に色々の諸條件を充してゐることが必要になってくる。例へば熱傳導度の小なること、酸化消耗(特に使用條件下での消耗)の小なること、機械的強度の大なること、場合によつては灰分の少いこと、特に經濟的に有利なこと等、そして之等の要求を個々別々に充さうとするときは、一般に矛盾に陥らざるを得ない。

(比電気傳導度のみに關しても、有孔度を減ずること、實質部即ち黒鉛又は炭素粒子の比電気傳導度の大きな原料を選ぶことは、必ずしも矛盾なしとしない。)

従て良質の電極を製造する目的にとつて、有孔度の低下を計ることは、必ずしも絶對的のものではないが、以下有孔度を低下させる手段について二、三氣付いた點を述べることにしよう。

### 1. 原 料

a) 黒鉛(又は炭素)粒子については、質的に同一なるときは、タール、ピッチの量の少くて濟む粒度配合比がよい。——例へば同一粒度の球狀粒子のみだと、間隙が多くて結合劑が澤山要る。その間隙を埋める小粒度のものを加へると結合劑は少くて濟む。又、粒度は大なる方が、容積の割に表面積が小さくなり結合劑は少くて濟む。もつとも粒度が餘り大きいと、成型、加工等で困る。尙、無煙炭や

コークスは自身のうちに劈開的氣隙をもつものが多々ある。電気傳導度を甚だしく低下せしめるから注意を要する。

b) 結合劑は、黒鉛粒子を互に密着せしめるに要する最小限度にとどめねばならぬ。質的には捏合に際して、適度の温度にて粘性が充分に低く、従て又附着力の大なるものが望ましい。(もつとも附着力のことは粒子の問題でもある。)且適度温度範圍が廣い方が都合が良い。温度の僅かの變化により粘度の甚だしく變化するものは、特に成形に當て都合わるく、氣隙をつくる一因となる。又、捏合中、揮發して粘性の早く變化するものも困る。

特に焼成に當つて、揮發分の(特に相當粘度が高くなり更に固化しかけてから尙も出るやうな揮發分の)多いのは困る。このことは固定炭素量が多いことでもある。

### 2. 捏 合

捏合は適温で可及的に充分なるがよい。もつとも充分は長時間の意ではない。長時間かけると生産能率も低下するし、第一結合劑が揮發して、質的に不都合になってくる。問題は粒子の表面によく結合劑を附着せしめることである。即ち扁平空隙を減ずることである。尙、捏合後、原料を密閉函に入れ、排氣して斯かる氣泡を減らさうとする方法は効果は少ない。寧ろ、ローラーにかけて練るに如くはない。

現に一度押出成形機にかけた電極の未焼成屑を今一度捏合機にかけて再成形して出來た電極は(焼成した場合)大變質がよい。之は唯に捏合が二度行はれて充分になつたからと言ふだけではなく、練つたからと思はれる。

### 3. 成 形

押出成形機より押出された未焼成電極は成るべく均等に良く緊つてゐることが望ましい。之には成形機と原料との外部摩擦、従て成形機のノツヅルの形、成形機内壁の温度及びその分布、及び原料の内部摩擦係數(従て温度)等と共に押出速度(従て全外部加壓)が關係する。而して其の交錯的關係は極めて複雑たるを免れない。もつとも成形機及びその附屬機が出來上つてをれば、問題は原料(配合等の)及び其の温度が、一番重要な契機となり、其等に關し適當な値が存在する筈である。

### 4. 焼 成

焼成過程如何により同一原料の生電極も、其の出來上りに、有孔度その他の性質に於て相當のひらきを生ずることは周知の通りである。(成形後の壓縮度とか、不均一性とかも多分に關係する)特に揮發分の旺盛にでる頃より、粘性が甚だ高まり固化し始める頃迄、(孔化、固化などは凡て周圍より始まるから、事態は複雑である)能率的に沸騰よりも寧ろ蒸發によつて焼上げることが望ましい。

最後に本研究に協力せる研究室の上野實君の勞を多とす。