



## ガスセンサについて

片山 嶽\* 幸塚 善作\*\*

### 1. はじめに

金属工業において各種ガスの果す役割は非常に大きく、その挙動を的確に把握することは極めて重要である。また近年になってから環境汚染ガスの問題が大きくとりあげられるようになり有害ガス成分の検出方法の確立が強く望まれている。さらにエネルギー費用の高騰化に伴ない、燃料を有効に利用するような燃焼方法を模索する努力がなされ、そのための燃料ガス中の可燃性ガス成分の検出、排ガス中の微量酸素の定量化が試みられている。このようにある特定のガスに着目し、それを検出したり、定量したりすることは重要であり、各方面からそのような目的に合致する方法が検討されている。その測定方法も対象となるガスの種類が多いこととそのガスの含まれる雰囲気が多種であることを考えると、非常に広範囲にわたるために、本稿ではそれらのうち主に、固体電解質が使用される場合について述べ、さらに興味ある測定法の“試み”について触れることにする。

### 2. 固体電解質を用いたセンサ

いま、MXで表わされる固体電解質を用いた電池を考える。MXをはさんだ両極におけるMあるいはXの化学ポテンシャル $\mu$ と得られる起電力Eとはつぎの関係がある。

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{|Z_X| \cdot F} \int_{\mu_X'}^{\mu_X''} t_{ion} d\mu_X \\ &= \frac{1}{|Z_M| \cdot F} \int_{\mu_M'}^{\mu_M''} t_{ion} d\mu_M \end{aligned} \quad (1)$$

\* 片山 嶽 (Iwao KATAYAMA), 大阪大学, 工学部, 冶金工学科, 講師, 工博, 金属特殊精錬工学

\*\* 幸塚善作 (Zensaku KOZKA), 大阪大学, 工学部, 冶金工学科, 教授, 工博, 金属特殊精錬工学

ここでF: ファラデー定数, Z: イオン価。したがってMX中のイオン輸率  $t_{ion}$  が1であるような条件下ではEは両極の  $\mu_M$  または  $\mu_X$  の違いを表わしていることになる。そこで一方の極に  $\mu_M$  または  $\mu_X$  が一定(既知)のもの(これを参照極とよぶ)を用いてEを測定すれば他方の  $\mu_M$  または  $\mu_X$  がわかることになる。ここでは,  $t_{O_2^{2-}} = 1$  の安定化ジルコニア,  $t_{F^-} = 1$  の  $CaF_2$ ,  $t_{Na^+} = 1$  の  $Na-\beta$  アルミナなどをセンサとして用いる場合について述べる。

#### 2. 1 ジルコニア固体電解質

$CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ などを添加することによって立方晶が安定化されたジルコニア( $ZrO_2$ )は一般に安定化ジルコニアと呼ばれるが, 500~600°Cより高温になるとかなり広い範囲の酸素分圧( $P_{O_2}$ )のもとで酸素イオン導電体となり(1)式は

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(II)}{P_{O_2}(I)} \quad (2)$$

で表わされるようになる。参照極として、空気一白金極、金属一金属酸化物混合焼結体等を用いることによって他方の  $P_{O_2}$  を起電力値から計算することができる。これがジルコニア固体電解質を用いた酸素センサの原理である。ジルコニア固体電解質は基礎的な物性の研究からセンサとしての応用研究まで、非常に多くの研究者の研究対象となり、よりよい材質の電解質が製器化され、最近までにそれらを使用して多くの成果があげられている。基礎的研究についてはいくつかの成書<sup>1)</sup>にまとめられているし、ジルコニアを用いた起電力法の工業的利用についてもすでに解説<sup>2)~6)</sup>、成書<sup>7)8)</sup>があり筆者<sup>9)</sup>も各種の高温炉で用いた実例とその際の問題点を紹介した。ここではまず、ジルコニア固体電解質を酸素センサとして用いる場合の概要について述べ文献5)で触れられなかった興味ある利用方法について述べることにする。

ジルコニアセンサは  $Po_2$  が既知の参考極、ジルコニア固体電解質、被検出体側の電極、起電力測定用リード線（白金線がよく用いられる）から成る。参考極の種類（ガス、固体極）、被検体の種類（ガス、液体等）によりセンサの構造は少しずつ異なるが、このセンサを被検体中に挿入すると、ガスをサンプリングすることなく高温状態のままの酸素分在を知ることができる。しかも微量の酸素でも精度よく検出できる

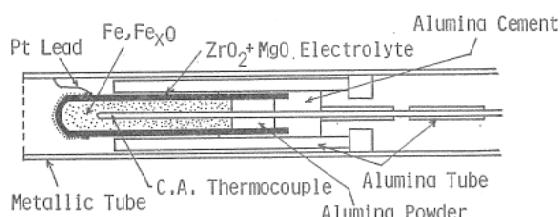


図1 ガス用ジルコニアセンサの概略図

という特長がある。図1に著者らが用いているガス用酸素センサの概略図を示す。参考極としてFe, Fe<sub>x</sub>Oが用いられ、測定極側には白金粉末が塗布され白金線がリードとして用いられている。得られる起電力値が正しく酸素分圧に対応していることが絶対条件となるが、そのためには使用される固体電解質のイオン輸率が1であるような酸素分圧と温度の制限内に被検体のそれらがはいっていることが必要である。さらに(1)被検体と電解質との反応、(2)参考極ならびに電極の正常作動、(3)電極用リードの安定性などについて注意する必要がある。もちろんセンサの用いられる環境によりその他の問題点を改良しなければならなくなる場合も多い。筆者らはいくつかの実験結果からつぎのことを見た。1. Fe, Fe<sub>x</sub>Oの混合焼結体が参考極として非常に優れている<sup>9)</sup>、2. 溶触マットなど反応性の強い溶体に対してはMgOで安定化されたジルコニアが適している<sup>9)</sup>、3. H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, CO/CO<sub>2</sub>混合ガスのように緩衝能力の大きいガス中の  $Po_2$  は比較的容易に測定できるが不活性ガス中の微量の酸素の定量は困難である<sup>10)</sup>。

白金電極は触媒作用をもつためにジルコニアセンサによく用いられているが特に SO<sub>2</sub>, NOのようなガス雰囲気中では電極としての安定性

の点で問題があり、さらに分極と応答性の点で問題となることがある。また経済的にも高価である。これらを解決するため、白金に代るべき電極材料として電子伝導性酸化物が検討されている。速水ら<sup>11)</sup>は LaCoO<sub>3</sub>, PrCoO<sub>3</sub>, LaCrO<sub>3</sub>, PrCoO<sub>3</sub>を合成し電気的特性ならびにそれらと安定化ジルコニアとの反応について研究し、これらのうち Cr 化合物が電極材料として優れていること、LaCrO<sub>3</sub>は Ca の添加によって電導度を著しく改善することができるため電極材料として有望であることを見い出した。Obayashi ら<sup>12)</sup>は同様に Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (Ln: ランタン系列の元素, M: Co, Ni) の特性を調べ白金極に代わりうることを確かめた。さらにボイラーフラッシュからの排ガス (800°C) 中で試験したところ、Pt 極を用いたセンサでは  $Po_2$  が  $10^{-3}$  atm より低くなると計算値よりずれた起電力を示したが LaNiO<sub>3</sub> は計算値とよい一致を示した。さらに1000 ppm のNOを含むガスに対しても LaNiO<sub>3</sub> は優れた持性を有し、ボイラーフラッシュに対しては  $10^4$  hr の寿命を示すことが確かめられた。これらはセンサを工業的に利用する場合に特に効果を発揮するものと考えられる。

最近 Haaland<sup>13)</sup>は頁岩油の乾留塔の中の酸素のような非平衡状態の燃焼ガス中の酸素を測

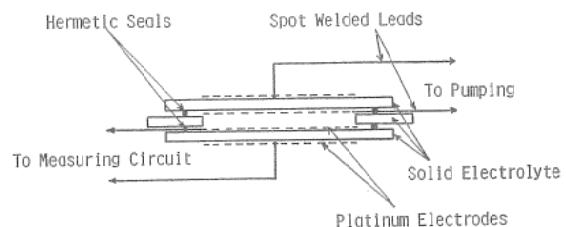


図2 Haaland<sup>13)</sup>の考案した酸素センサの模式図

定することを試みた。用いられたセンサは図2に示すようなもので、ジルコニアチューブの内と外に多孔質の白金電極が塗布され、最近開発された高温用 glass-ceramic シール材とジルコニアとを用いて内部が密閉されるようになっていて、その内部空間が内部参考極となる。ジルコニアチューブは2つの独立した酸素濃淡電池を構成し、一方は外部から直流電位を与えて酸素を移動させるためのポンピングセル（このときの電流が移動した酸素量に対応する）であ

り、他方がチューブの内と外との酸素量の違いを検出する測定セルである。ガス雰囲気（セルの外側）の  $P_{O_2}$  はつぎのようにして決定されている。1. 密閉されたジルコニアチューブ内の酸素を、外部から直流電位 (0.1V) を与えて除去し、 $P_{O_2(\text{inside})}/P_{O_2(\text{outside})} \leq 0.01$  とする。2. 負荷電位の符号を逆向きにし内部参照極側に酸素を導入して、他方のセルで起電力  $E$  を測定しながら  $E = 0$  まで導入を続ける。 $(E = 0$  はセンサの内と外との  $P_{O_2}$  が等しいことを意味する)。この間の電流量の積分値が内部参照極中に導入された酸素のモル数を与える。内容積  $V$ 、温度  $T$ 、全電流量とガス雰囲気の全圧がわかれば

$$P_{O_2} = n_{O_2} RT/V \quad (3)$$

の関係を用いて、酸素の割合が計算できる。 $N_2$ 、 $O_2$ 、乾燥した空気を用いて酸素量を調節した混合ガスを用いた実験において、490～1020°Cで測定誤差は±8%におさまる、混合ガス作成のバラツキ±6%を考慮すると非常に高い一致を示したと報道している。このセンサでは酸素の漏れがあれば非常に大きな誤差を生じることになるが高温用の“glass-ceramic material”を用いたシールで漏れは克服できてるとのことである。低温になると、通電を行う必要があるために、イオン伝導度と白金電極に

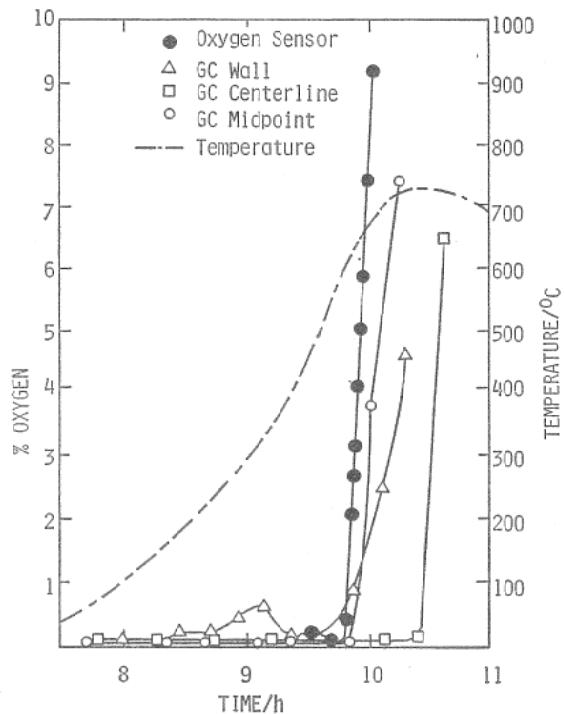


図3 125kg用レトルトでの実験結果<sup>13)</sup>

おける分極などによりこのセンサの使用できる範囲は限られてくる。図3には125kg用レトルトで得られた実験結果の一例を示す。図からわかるようにガスクロマトグラフィによる結果(図中にGCで示した)と酸素センサによる結果がよく一致している。

ジルコニアセンサによって平衡状態にあるガス中の酸素分圧が測定できるのは白金電極が触

表1 各種電極材料のガス酸化に対する触媒作用の有無

電極材料	ガス種				備考
	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	H <sub>2</sub>	
Pt	有	有	有	有	
Ag	無 (0.5～5% O <sub>2</sub> , 0～10% CH <sub>4</sub> ) 高温で有 (Pt>Ag)		有 (Pt>Ag)		通電特性不良
Ag vapordeposited on Pt	無		有		通電特性良好
Au	微		有		700°C以下で 通電特性不良
Pt poisoned in H <sub>2</sub> S	800°Cより低温で 無		有		・通電特性良好 ・800°C近くでSを放出
Pt poisoned in Pb					・500～550°Cより高温で 非平衡のO <sub>2</sub> 定量可能 ・通電特性良好

媒作用を有するためであることはよく知られているが、Haaland<sup>13)</sup>は非平衡状態にあるガス中の酸素分圧を知る必要があるために CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>などのガス中で各種電極の触媒作用を調べている。上述のセンサと一般に用いられている空気を参照極としたセンサの両方を用いて得られた結果を表1にまとめて示す。この結果より Pt 極の上に Ag を蒸着したもの、あるいは H<sub>2</sub>S に被毒した Pt 極が起電力測定用にも適用用にも適していることがわかる。

以上、測定ガス雰囲気中（ジルコニアセンサが作動しうるほど高い温度を想定している）にセンサを挿入し、直接、ガス成分を測定する場合について述べたが、場合によっては一定温度に保持されたジルコニアセンサを備えつけた炉内に測定ガスを導いて酸素量を検出する方法も考えられる。この型の酸素センサはすでに国内で市販されるようになっている。温度変化によるガス組成の変化を考えなくともよい場合で、センサの直接挿入が好ましくないようなガス雰囲気中の Po<sub>2</sub> の測定に適している。あらかじめ除湿、除塵ができるという利点がある。

Sandler<sup>14)</sup>は CH<sub>4</sub> の酸化に対して触媒作用のある Pt 極と、ない Ag 極とを用いたジルコニアセンサで、得られる起電力の差が

$$E_{Ag} - E_{Pt} = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{b}{b-2a} \right) \quad (4)$$

で表わされることに着目して CH<sub>4</sub> 量を検定することに成功した。ただし係数は

$aCH_4 + bO_2 = aCO_2 + 2aH_2O + (b-2a)O_2$   
に対応している。

最近、大塚ら<sup>15)</sup>は H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 混合ガスを約 600°C に保持した ZnO 粉末の中に通じて H<sub>2</sub>S ガスをすべて H<sub>2</sub>O に変換させ、その後で H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 比をジルコニアセンサで検出し、もとの H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 比を連続的に測定する方法を考案した。後述する Jacob らの CaF<sub>2</sub> を用いた場合の応答速度（数時間）に対して極めて早い応答速度（数分）で測定できると述べている。

## 2.2 β-アルミナ固体電解質

β-アルミナは Na<sub>2</sub>O と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とから成る化合物であり、近年になり電気自動車用電池

としての用途から開発研究が進められている。Na<sup>+</sup> イオン伝導体であるからこれを電解質として濃淡電池を構成すれば Na 合金中の Na の活量が求められ、あるいは Na ガス濃度が決定できることは容易にわかる。

Lundsgaard ら<sup>16)</sup>は β-アルミナを用いてガス中の水素検出を試みた。β/β'' 混合アルミニウム多結晶管の両面に 1500Å の白金を塗布してセンサとした。一方に H<sub>2</sub>、他方に H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> をそれぞれ 23°C の水を飽和させて流し、H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 側は H<sub>2</sub> ガスの濃度が半分になるようにステップ状に割合を変えて、そのときの起電力の変化を調

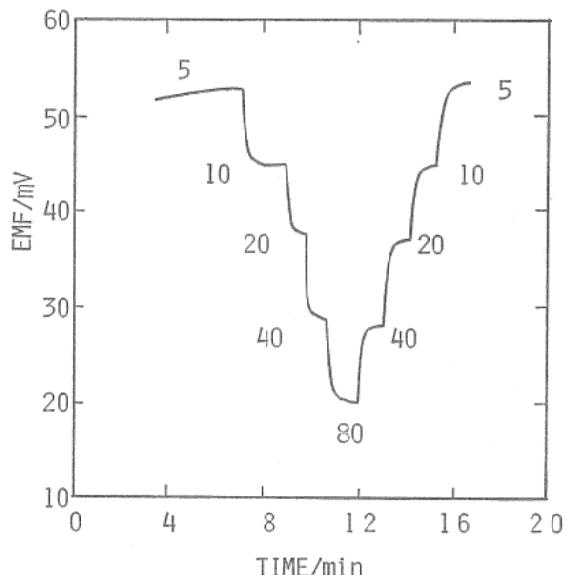


図4 β-アルミナを用いた水素センサの実験結果<sup>16)</sup>

べた。彼らによって得られた結果は図4に示す。起電力値は H<sup>+</sup> あるいは H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> が電価担体であるとして計算した値とよい一致を示している。彼らは β-アルミナとして β 単相のものは安定かつ正しい起電力値を示さないで準安定相である β'' を含むものを使用することが重要であると述べている。彼らはまた O<sub>2</sub> と O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> を用いて酸素活量を測定する実験を行ったが応答時間が非常に遅く、起電力値の変化が O<sup>2-</sup> が電価担体であるとして計算した値よりも 4 倍も大きい結果を得ていて実用に供せられないと結論している。Choudhury<sup>17)</sup>は 550°C 付近より高い温度であれば非常に低い酸素分圧 (Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共存) まで β-アルミナと α-アルミナ

の混合多結晶体を用いてモニターできるとしている。Jensen ら<sup>18)</sup>は Lundsgaard ら<sup>18)</sup>の実験を引き継ぎ、β-アルミナの水素活量検出の応答性に及ぼす水分の影響を調べた。前と同様に H<sub>2</sub> 濃度が常に 1/2 になるようにステップ状に N<sub>2</sub> でうすめたガスで水の中を通した場合と乾燥して用いた場合について起電力を測定したところ、H<sub>2</sub> 濃度に対する起電力変化の大きさは両方について同じであったが、応答時間（湿ったガスでは約15秒、乾燥したガスでは90秒）には大きな差が見られた。このことから電解質中では同じイオンが動いているか、水分が触媒作用はもたないけれども電極のところで H<sup>+</sup> と反応して H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> を生成するかは明らかでないが、β-アルミナ中では H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> の方が H<sup>+</sup> よりも速く動けるという報告もあり両者で異なった電荷担体が存在するかもしれないと言われている。

### 2. 3 CaF<sub>2</sub> 固体電解質

ホタル石 CaF<sub>2</sub> は F<sup>-</sup> 伝導体として知られていてフッ素の活量を測定するのに使われてきただが少し複雑な使い方をすれば用途は非常に広い。

Aronson<sup>19)</sup>は Th, ThF<sub>4</sub>/CaF<sub>2</sub>/ThF<sub>4</sub>, ThS, Th<sub>a</sub> などのセルを用いて Th の硫化物の熱力学的性質を測定した。Moriyama ら<sup>20)</sup>は Ag, Ag<sub>2</sub>S を標準極として Au/Ag, Ag<sub>2</sub>S, CaS/CaF<sub>2</sub>/CaS, MeS, M/Au (ここで Me : Cu, Fe, Ni, Mn) のセルを構成し、両極でそれぞれ一定となった S のポテンシャルで共存している CaS の Ca ポテンシャルを固定し

$$2EF = RT \ln \left( \frac{P_{F'}'}{P_{F''}} \right) = RT \ln \left( \frac{a_{Ca''}}{a_{Ca'}} \right) \quad (10)$$

の関係を用いて測定された起電力 E から各種硫化物の熱力学的諸量を決定した。最近 Jacob<sup>21)</sup>は森山らと同じ原理を用いてガス中の硫黄ポテンシャルを測定することを試みた。CaS + CaF<sub>2</sub> + (Pt) を CaF<sub>2</sub> 固体電解質の両側に押しつけ S ポテンシャルの調節には Ar + H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S を用いている。白金線は H<sub>2</sub>S ガスと反応することが彼によても認められている。実験を始めて約 5 時間を経過してから安定な起電力が得られ、1225K で 2.5 時間、990K では 9 時間経過し

て平衡電位が得られている。律速段階は電極反応か電解質中の物質移動のいずれかであるが前者であれば触媒を選定することにより応答時間が長いという問題は解決できるが、後者であれば CaF<sub>2</sub> はこの目的に使えないということである。

### 2. 4 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 固体電解質など

Gauthier ら<sup>22)</sup>は空気中の硫黄酸化物を検出するために K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を固体電解質として用いることを試みた。セルの型は



であり、起電力は

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2})^{1/2} \cdot (P_{SO_3})}{(P_{O_2'})^{1/2} \cdot (P_{SO_3'})} \quad (11)$$

で表わされる。P<sub>O<sub>2</sub></sub>, P<sub>O<sub>2</sub>'</sub>, P<sub>SO<sub>3</sub></sub>, P<sub>SO<sub>3</sub>'</sub> はガス中の平衡状態における O<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> の分圧である。ここで SO<sub>2</sub> と SO<sub>3</sub> は白金電極のところで次式に従って平衡になる。

$$\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2, \quad K = \frac{P_{SO_2} \cdot (P_{O_2})^{1/2}}{P_{SO_3}} \quad (12)$$

したがって起電力は (12) 式で表わされる。

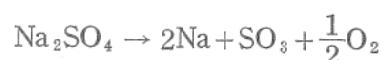
$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2'}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3'}} \quad (13)$$

この原理を用いて 820°C で参照極として 100 ppm の SO<sub>2</sub> を含むガスを用いて実験したところ、応答時間は数秒から数分であり、1 ppm から 10000 ppm までの SO<sub>2</sub> が測定できることが示されている。ただし 650°C 以下になると起電力が計算値よりも急激に小さくなっている。

Jacob ら<sup>23)</sup>は SO<sub>3</sub> 濃度の高いガスのセンサに Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を使用することを試みた。彼らは Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が Na<sup>+</sup> 伝導体であることを確かめている。起電力は

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{Na}}{a'_{Na}} \quad (14)$$

で表わされるがガス相の組成によって電解質/電極の界面の Na<sup>+</sup> の活量が次式によって決められるから



$$K = a_{Na}^2 \cdot P_{SO_3} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (15)$$

最終的に

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P'_{SO_3} \cdot P'^{\frac{1}{2}}_{O_2}}{P''_{SO_3} \cdot P''^{\frac{1}{2}}_{O_2}} \quad (16)$$

が得られる。彼らの結果は活性ガス ( $SO_3$  又は  $SO_2$ ) の一方の濃度が  $10^{-3}$  v/o より小さい場合を除けば熱力学的数値から計算された値と測定された起電力値とはよい一致を示している。ガス組成の変化に対するこのセンサの応答性は約 8 秒間であり、これは雰囲気ガスを変化させるのに要する時間も含まれているから実際に使用する場合には更に短縮されるはずである。 $Na_2SO_4$  センサと独立にジルコニアセンサで  $P_{O_2}$  を測定すれば  $SO_3$  分圧の絶対値が得られる。 $Na_2SO_4$  センサが実用化される前に、原理が正しいことを証明しセンサ用の材料として適当かどうかについての検討が必要であると彼らは結んでいる。

### 3. 接触燃焼センサ

可燃性ガスが加熱された白金線に接触すると燃焼し、そのときの温度上昇により白金線の電気抵抗値が増加する。この增加分を検出することにより可燃性ガスの濃度を決定するのに用いられるのが接触燃焼センサであり、白金コイルを  $Al_2O_3$  などの触媒担体で被覆し、さらにその表面に Pt, Pd などの酸化触媒を塗布する場合もある。用いられる酸化触媒はできるだけ低温でガスを燃焼させることおよび変質されにくいくこと、触媒の活性度が高いことが重要であり、被検ガスに対する選択性、さらにはコストの問題もあり、種々の工夫がなされている。

### 4. 半導体ガスセンサ

金属酸化物などの半導体の表面に酸化性ガスあるいは還元性ガスが吸着すると素子の電気抵抗が変化し、これを電圧あるいは電流で検出することができる。これが半導体ガスセンサである。この場合も検出感度が高いこと、応答性がよいこと、ガスに対する選択性があること、雰囲気に対して安定であることが要求され、これらに対して、高温に保持したり、触媒物質を担持したりする方法がとられている。この方法では低濃度のガスでも検出できるという特徴がある。この分野は非常に多くの研究者によって進

歩してきていて実用化も進んでいる。3. および 4. で述べたセンサについては文献<sup>7)24)</sup> すでに詳しく述べられているのでそれらを参照していただきたい。

以上固体電解質を用いたガスセンサを中心にして種々のガスセンサについて“可能性あるいは試み”を含めて述べてきたが、これらについてかってのジルコニアがそうであったように基礎研究がますます進められ、現在のジルコニア酸素センサーの如く各方面で有効に利用される日が来ることを望む次第である。

### 文 献

- 1) たとえば E.C. Subbarao : Solid Electrolytes and Their Applications, Plenum Press, New York (1980); P. Hagenmuller and W. van Gool : Solid Electrolytes, Academic Press, New York (1978); W.A. Fischer und D. Janke : Metallurgische Elektrochemie, Verlag Stahleisen mbH. Düsseldorf (1975); J. Hladik : Physics of Electrolytes vol. 1, 2 Academic Press, London (1972) など
- 2) 幸塚善作 : 本誌, 24 (1970), 20.
- 3) 後藤和弘 : 鉄と鋼, 62 (1976), 1265; 機械の研究, 31 (1979), 37; 電気化学, 48 (1980), 361.
- 4) 内藤奎爾, 辻 利秀 : 化学工学, (1976), 5 月号, 54.
- 5) 片山 巍, 幸塚善作 : 高温学会誌, 4 (1978), 142.
- 6) 大塚伸也, 幸塚善作 : 精密機械, 46 (1980), 100.
- 7) セラミックセンサ : エレセラ出版委員会編, 技献 (1980).
- 8) T. Takahashi : and A. Kozawa : Applications of Solid Electrolytes, JEC. Press Inc., Cleveland, (1980).
- 9) 片山 巍, 小山栄喜雄, 幸塚善作 : 日本鉱業会誌, 92 (1976), 35; Z. Kozuka : Proceeding of International Conference of Advanced in Chemical Metallurgy Jan. 3—6 Bombay (1979); 幸塚善作, 片山 巍, 小坂博昭 : 日本鉱業会誌, 96 (1980), 477.
- 10) 武津典彦, 白杵 哲, 幸塚善作 : 日本金属学会誌, 40 (1976), 1263.
- 11) 速水諒三, 矢吹達美 : 大阪工業技術試験所季報, 28 (1977), 98.
- 12) H. Obayashi and T. Kudo : in Ref. 8 p. 102.
- 13) D.M. Haaland : J. Electrochem. Soc., 127 (1980), 796, Analytical. Chem., 49 (1977), 1813.
- 14) Y.L. Sandler : J. Electrochem. Soc., 118 (1971), 1378.

- 15) 大塚伸也, 松村禎裕, 幸塚善作: 日本鉱業会昭和55年度春季大会講演概要集(1980), 237.
- 16) J.S. Lundsgaard and R.J. Brook: J. Mater. Sci., 9 (1974), 2061.
- 17) N.S. Choudhury: J. Electrochem. Soc., 120 (1973), 1663.
- 18) J. Jensen and P. McGeehan: J. Mater. Sci., 13 (1978), 909.
- 19) S. Aronson: J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967), 1611.
- 20) J. Moriyama, T. Oishi, K. Ogino and A. Egami: Thermal Analysis (Proc. IVth International Conference of Thermal Analysis, in Budapest) 1974 vol. 3. p.867.
- 21) K.T. Jacob: J. Electrochem. Soc., 125 (1978), 758.
- 22) M. Gauthier and A. Chamberland: J. Electrochem. Soc., 124 (1977), 1579, 1584.
- 23) K.T. Jacob and D. Bhogeswara Rao: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), 2842.
- 24) 内川英興, 関根健司, 島本幸三: 電子材料, (1980) 6月号, P.111., 酒井 才, 土井 熊, 光藤裕之: 計装, 18 (1975), No. 7. 1., K. Park and E.M. Logothetis: J. Electrochem. Soc., 124 (1977), 1443.

## 塩素法酸化チタン タイペーク®

硫酸法 タイペークと同様安定した最高  
の品質が特長です。

耐候性を必要とする用途に	CR-80
一般工業用には	CR-50
印刷インキ用には	CR-58, CR-67
プラスチックス着色用には	CR-60



## 石原産業株式会社

本社 大阪市西区江戸堀1丁目3番11号 〒550 電話 (06) 444-1451(代)  
東京本社 東京都千代田区富士見2丁目10番30号 〒102 電話 (03) 230-8617~8622  
名古屋支店 名古屋市中区錦1丁目17番13号 〒460 電話 (052) 231-8191(代)  
福岡営業所 福岡市中央区天神1丁目12番14号 〒810 電話 (092) 751-0431(代)  
四日市工場 三重県四日市市石原町1番地 〒510 電話 (0593) 45-2151(代)