

液体誘電体の電荷担体輸送現象

太田 善規*・杉浦 洋**・小木曾敏三郎***

(昭和46年3月18日受理)

1. ま え が き

高分子材料の物性解析の一手段として電気的特性の検討はその応用、開発面からも興味深く、これまでに実用方面からの要求もあり電気絶縁性、誘電特性等、各方面からの多くの研究、報告がなされてきているが、高分子構造本来の、多様性と純粋物質精製等の困難さ等から検討結果に多分に問題点を残している^{1)~3)}。高分子の電気伝導機構は、その電荷担体 (Carrier) の種類により、電子性伝導とイオン伝導とに分けてか、あるいは両者を兼ね合わせての電導が考えられ、それらの判定方法には材料の拡散係数や、移動度等の測定が有効なてがかりとなる。一方、この電荷担体の発生の要因としては、高分子自身の分子構造及び結晶性等によるもののほかに、製造方法によっては、高分子合成とか、成形加工時の混入添加剤をも含めての混入不純物、溶媒和と可塑剤との関係、吸湿、解離、外気の影響による酸化生成物との相関性などが考えられ、これに印加電界強度、時間、圧力、周囲温度等の影響が附随することになる。

以上の観点から、高分子材料における電気伝導をその物性面との関連の上に調べるには、分子構造と電導機構とを基本に根本的な相違点となる電荷移動に物質移動が伴うかの測定の必要性和構造的な集合状態の広範囲の分布により、固有の導電性に相関々係が期待できるかどうかの判別を必要とすることになる。

本実験では、その初期段階として、高分子液状樹脂の電導機構を調べるべく、二、三の液状誘電体を用い直流、交流コンダクタンス及び充放電特性測定等により、電荷担体の輸送状態を検討したが、一応当初の目的にまで達し、一部、異常現象を観察し、その解析結果を得たのでここに報告し、以後、研究推進への一因とする次第である。

2. 試料および実験装置

使用した液体誘電体の種類とその概要を表1に示したが、無極性の流動パラフィン、シリコーン油は、電気絶縁性良好な材料として汎用されており、DOPも、今日広範に応用、開発されている各種高分子絶縁材料の all round な可塑剤であり、また、グリセリンは有極性液体で、静誘電率が43と非常に大きく低温で Lemniscate 則に従う誘電特性を示すなどこれらの試料についての検討結果は、以後本研究推進に基礎資料を与えるにふさわし

* 電気工学教室 助手

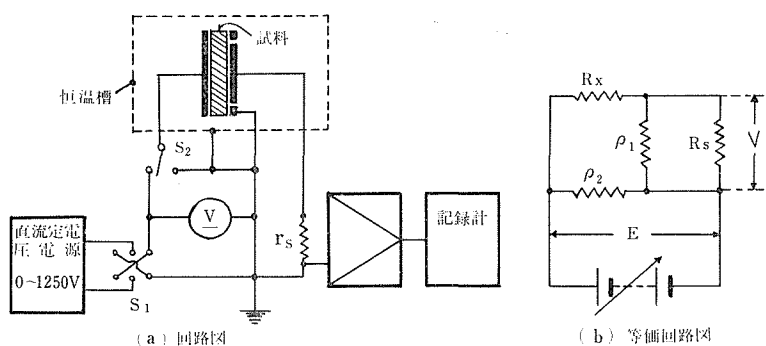
** 大学院修士課程

*** 電気工学教室 教授

表1 試料の種類と概要

試料名	概要
ジオクチルフタレート (D. O. P.) ${}^0\text{-C}_6\text{H}_4[\text{CO}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]$	Mol. wt. = 390. 57 試薬 (米山薬品工業KK製)
シリコン油	規格 KF54 (信越化学工業KK製)
流動パラフィン $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	誘電率 1.9~2.3 試薬一級 (純正化学KK製)
グリセリン $\text{CH}_2(\text{OH})$ $ \text{CH}(\text{OH})$ $ \text{CH}_2(\text{OH})$	Mol. wt. = 92. 10, M. P. = 17°C V. P. = 290°C 誘電率 43 試薬一級 (米山薬品工業KK製)

(注) いずれも粘性を持つ透明液体



第1図 直流コンダクタンス測定回路

く、有効なるものと考えられた。測定に際しては表記各試料を液体用電極（安藤電気KK製LE-1型）に封入し、 $10^{-3}\sim 10^{-5}\text{mmHg}$ 程度真空中にて脱気処理後、恒温槽内にセットし測定に供した。

直流コンダクタンスの測定には、第1図(a)に示した直流増幅法⁴⁾による回路を用い、(b)図の等価回路により次式で示される。

$$R_x = \frac{R_s \cdot \rho_1}{R_s + \rho_1} \cdot \frac{E - V}{V} \quad (\Omega)$$

ただし、 R_x : 試料抵抗 (Ω) E : 印加電圧 (V)

R_s : 標準抵抗 ($2M\Omega$) V : 検出電圧 (V)

ρ_1 : 主電極・ガード間漏れ抵抗 (Ω)

ρ_2 : 対電極・ガード間抵抗 (Ω)

ここで $\rho_1 \gg R_s (=2M\Omega)$ であり, $E \gg V$ とすれば

$$R_x \doteq R_s \cdot \frac{E}{V} \quad (\Omega)$$

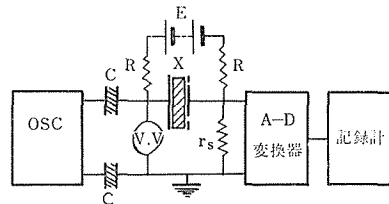
従って試料のコンダクタンス G (\bar{G}) は

$$G = \frac{V}{R_s \cdot E} = \frac{V}{2 \times 10^6 \cdot E} \quad (\bar{G}) \quad (1)$$

この方法で, 誤差を1%以内に納めるためには試料の抵抗が $2 \times 10^8 \Omega$ 以上あることが必要である. なお常時は対電極が正となるよう回路の接続を定めた.

交流コンダクタンスの測定には, 超低周波誘電体損測定装置及び広帯域誘電体損測定装置(安藤電気KK製, TR-4型及びTR-1B型, 測定周波数範囲0.1Hz~300KHz, 試料印加電圧約10V(rms))を使用し, 場合によっては第2図の直流電源 E を交流電源(60Hz, 0.1~500V)に置き換えた回路を用いた.

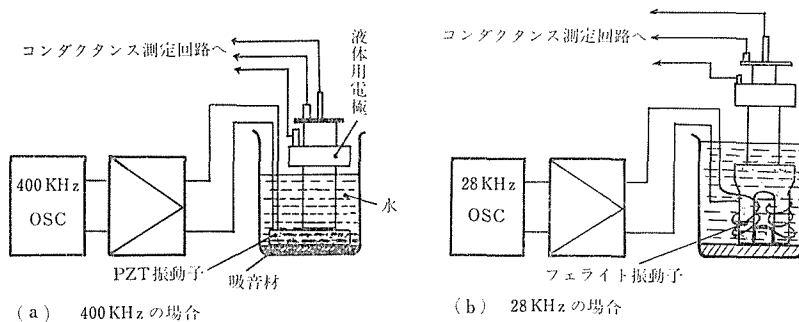
直流電圧を重畳して交流コンダクタンスの経時変化を観察する場合は第2図の方法によった. 試料に並列に直流電圧を印加するので, 図中, 抵抗 R は高抵抗であることが必要とされるが, 本実験では $2500M\Omega$ 程度にとどめており, このため結果への多少の影響はまぬがれずそのための考慮が必要とされた.



C : 直流阻止用コンデンサー ($20\mu F$)
 R : 高抵抗 ($2500M\Omega$ 以上) X : 試料
 E : 直流電源 (1000V)

第2図 直流電圧重畳時回路

超音波照射によるコンダクタンス変化の測定では, その照射に, 試料を封入した液体用電極を振動子上に固定する方法を採用した. 装置の概略を第3図に示す. 超音波発振周波数は28KHz, 400KHzの各種で, その音響出力はそれぞれ50W, 30W程度. 振動子にはPZT振動子, フェライト振動子を用いており, 超音波振動子用発振回路は筆者等の試作



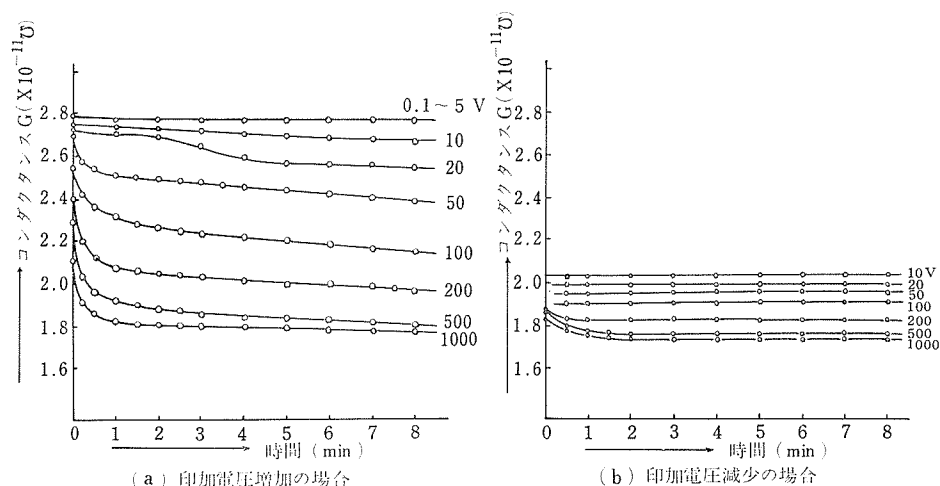
第3図 超音波照射によるコンダクタンス測定装置

したものである。図中、振動子を設置した容器中の水は、超音波が液体電極内により有効に侵入することを期待し、また振動子の冷却を計るためのものである。

以上、いずれの場合も、経時変化観察のためには、自記記録計（東亜電波工業KK製、EPR-2T）を用いている。

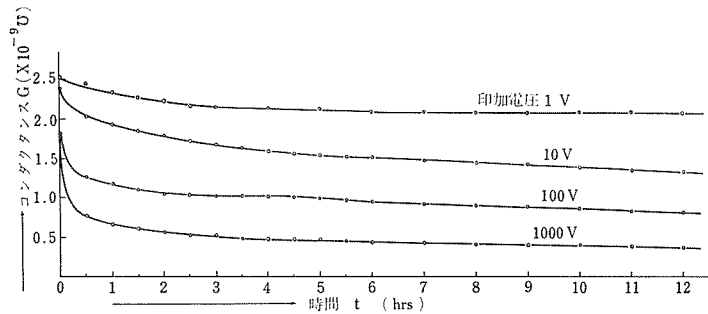
3. 実験結果とその考察

一般に液体誘電体では、直流コンダクタンス特性測定時に、履歴現象による影響が観察され、測定値の再現性等に不都合をきたす場合が多く、実験結果の正確さを期するためにもこの履歴の影響をできる限り少なくすることが必要で、そのため、各試料について履歴特性を熟知し、測定時に試料の短絡、放電時間を充分長くとり、あるいは放電時に試料液体を何らかの方法で攪拌する等の方策がとられてきている。本実験でもこの目的から、各試料について印加電圧の増減に伴う直流コンダクタンスの履歴現象について検討を行った。第4図はシリコン油 50°C の場合の測定例で、(a)は8分間充電し、2分間短絡放電した後、次の充電に移るという手順で順次印加電圧を増加した場合、(b)は(a)測定後、同様の手順で順次印加電圧を減少した場合の直流コンダクタンスの経時変化の結果で、図より、印加電圧の大小による影響が大であること、印加電圧が同じでも過去に受けた履歴の違いにより値が異なること、放電電流がきわめて短時間に消滅することなど、液体誘電体に共通する特有の非線形特性が明白である。

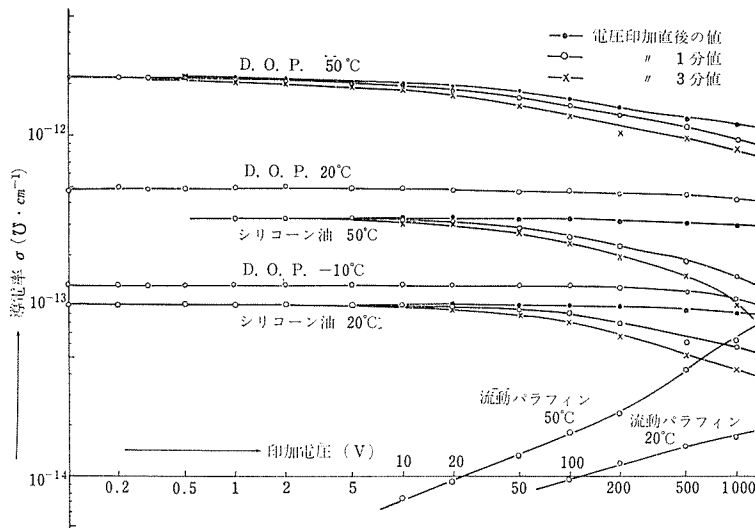


第4図 直流コンダクタンスの履歴現象例（シリコン油、 50°C の場合）

以上の結果、筆者等は、直流コンダクタンスの経時変化が、放電時間を充分長くとした場合と印加電圧増加時の場合とではほぼ等しくなることを確認し、以後実験はすべて印加電圧増加の場合の測定結果を用いることとした。また、この場合でも短絡放電時間はできるだけ長くすることが良策であるが、一応本実験では充電時に要した時間は最低放電時間に費やすという目安のもとに測定値を得ている。



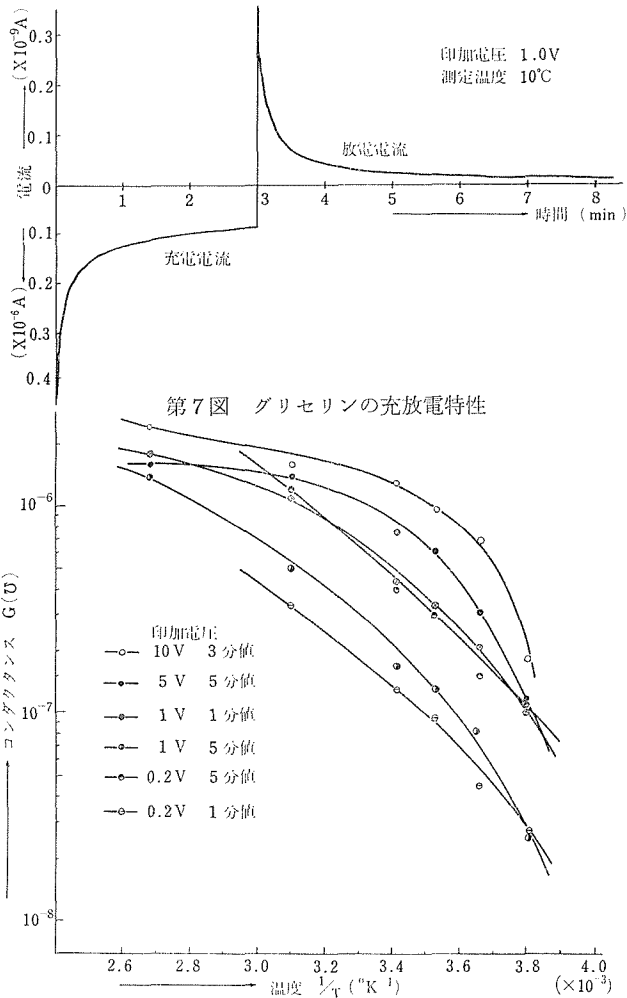
第5図 充電特性 (D.O.P. 50°C の場合)



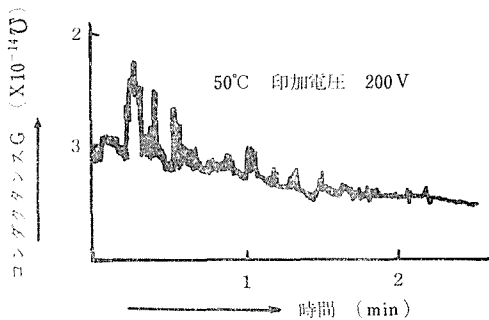
第6図 充電時の印加電圧—導電率特性

3・1 直流コンダクタンスの充電特性

第5図に印加電圧10, 100, 1000V の場合の長時間のコンダクタンスの変化状況の測定結果例を示し、第6図に各種試料の印加電圧によるコンダクタンスの変化を示した、これらの結果及び第4図より、(1)低電圧領域では直流コンダクタンスの経時変化は、非常に少く、経時変化のほとんどない印加電圧の下限は温度が低いほど、またコンダクタンスが小さいほど高压に移行する傾向にあり、この領域ではコンダクタンスは一定で、オーム則を満足する。(2)測定時の印加電圧がある値より高くなると直流コンダクタンスは時間とともに低下し、一定値に漸近するか、あるいはきわめて長時間にわたり緩慢に低下していく。充電初期コンダクタンス低下の割合は温度が高いほど、また印加電圧が大であるほど急であり、その場合の方が短時間に定常値に近づく。(3)直流コンダクタンスは、DOP, シリコン油では直流印加電圧の高いほど小さくなる。また流動パラフィンでは印加電圧



第8図 グリセリンのコンダクタンス—温度特性



第9図 流動パラフィンにおけるコンダクタンスのゆらぎ

の上昇とともに増大しており、これは後述するグリセリンの特性と類似していることなどを知る。ここで、グリセリンについてはその充放電特性を第7図に、直流コンダクタンス—温度特性を第8図に示したが、他の試料では試料短絡時に流れる放電電流が充電電流に比してきわめて少なく、非常に短時間のうちに消滅してしまう、いわゆる液体誘電体の充放電電流特性における非可逆性により観察不可能であったのにくらべて、比較的長時間にわたっての吸収現象が観察された。これは分子構造上、有極性なるがゆえの現象で電流減衰機構は双極子の回転ともなう吸収現象であり、本報で注目する電荷担体としてのイオンのふるまいによる導電現象とは異なるものと考えられる。さらに電荷担体としてイオン性のものが主体である場合には、一般

にコンダクタンスの対数値と温度の逆数は直線関係になる特性からもグリセリンの場合ずれており、この点からも有極性液体誘電体の電導機構はイオン以外の電荷担体を考慮する必要性が推測される。

流動パラフィンの直流コンダクタンス—時間特性では、第9図に示すようなコンダクタンスのゆらぎが観察された。これは n —ヘキ

サンについての同様な測定結果の報告⁵⁾もあり、試料自体の電導機構との関連性から興味が持たれるが、この現象の要因については明確な論拠を得るにいたっていない。

これまでの観察の結果から、例えば液体誘電体の電導の電荷担体の主体がイオンであると仮定すると、このイオン性電導に基く直流コンダクタンスの経時変化の原因としては、(1)電極界面における高抵抗層の生成、(2)空間電荷効果、(3)イオン濃度の変化などがあげられ、(1)と(2)とによる場合は試料内部のイオン濃度が終始一定と考えているので、コンダクタンスの経時変化はまったく見かけ上のものにすぎぬこととなり、(3)では両電極でのイオン電荷の放電または電極界面へのイオンの移動のために試料内部のイオン濃度が一時的あるいは恒久的に低下する現象として、コンダクタンスは時間及び印加電圧により変化すると考えられる。このように一つ、イオン性伝導のみ、という仮定に基いても、媒体の種類や、それに含まれるイオンの形状によって種々の電導機構が考えられ、これに電子伝導への関連性をも考慮するならば、解析の一層の複雑、困難さはまぬがれない。

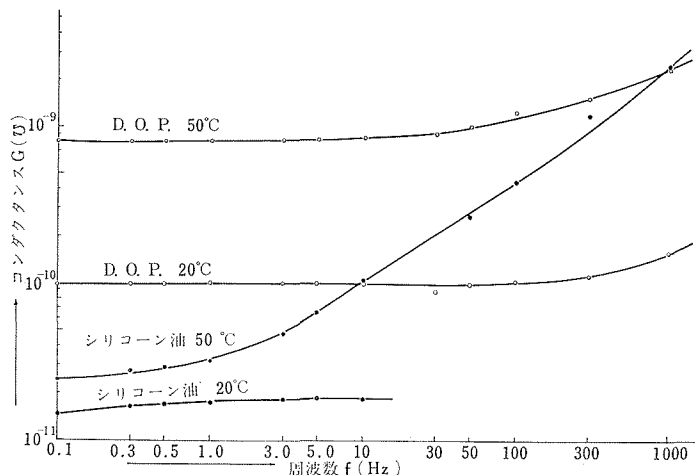
本実験に使用した試料をも含めて、実用されている液体誘電体では、含まれるイオンの種類も形状及び量も明白でなく、一定していない。したがってイオン性伝導が電導機構の主導的作用をしているとしても、上述のいくつかの要因が重複し、影響しているものと思われる。この点をより究明するには、交流コンダクタンスあるいは直流電圧重畳時の交流コンダクタンス、更には極性を反転させた場合の充放電特性等の検討が要求される。

3・2 交流コンダクタンス

3・2・1 印加電圧特性 第2図で直流電圧 E のかわりに、60Hz、0.1～500Vの交流電圧を印加した場合の交流コンダクタンス特性において、印加電圧の増減による交流コンダクタンスの変化は認められなかった。これはグリセリンにおいて20Hz～200KHz、0.1～10Vでの測定結果、各周波数で交流コンダクタンスの印加電圧の増減による変化が認められなかったことから、直流の場合のような印加電圧及び温度による履歴現象はない、との判断が可能であろう。

3・2・2 経時変化 経時変化についてグリセリンでは交流コンダクタンス増加の傾向がわずかに認められたものの他の試料ではほとんど認められなかった。ただし、同一試料で交流コンダクタンス測定前に直流電圧印加の履歴をうけていると測定中、経時変化について交流コンダクタンス増加の傾向を見る。これは直流電圧印加により減少したコンダクタンスが回復している時期に交流測定をしている場合に生じる現象との解釈が妥当であろう。

3・2・3 周波数特性 第10図に交流コンダクタンスの周波数特性を示す。10Hz以下ではコンダクタンスの値の変化は微少であるが、10Hzを過ぎると周波数の増加にともないコンダクタンスは著しく増大する。これは同時に測定した誘電率とは逆の傾向であった。なおDOPの場合、周波数特性測定以前に受けた直流電圧の履歴、あるいは不純物等の混入など条件の相違によると考えられる測定値のバラツキが観察されたが特性の傾向はすべて類似していた。



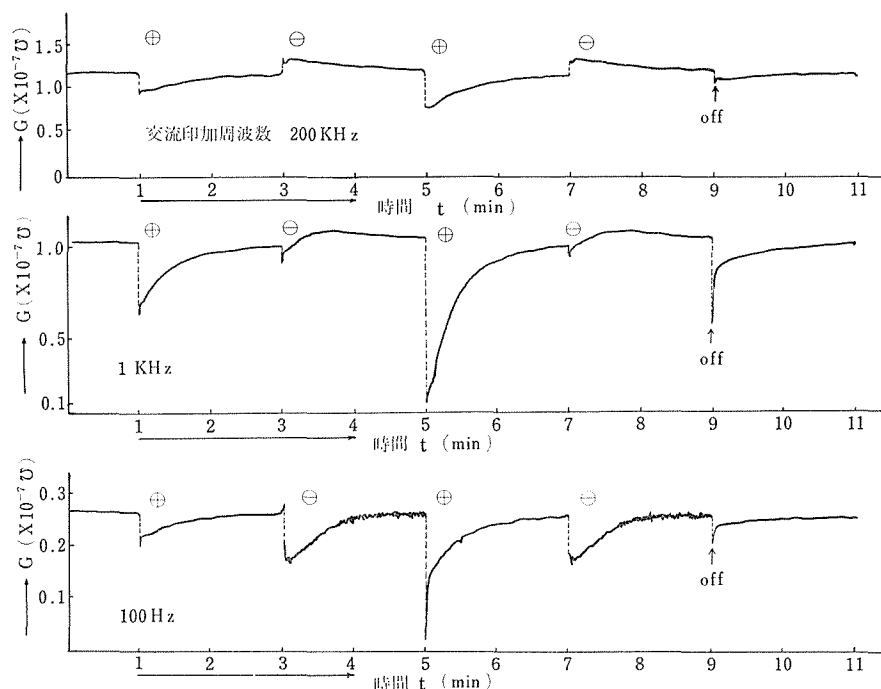
第10図 コンダクタンスの周波数特性

各試料について、交流コンダクタンス測定後、吸収現象を示さないような低電圧での直流コンダクタンスを測定したところ、交流コンダクタンスときわめて良い一致を示した。この場合の周波数は0.1～1 Hzである。また直流測定後、交流コンダクタンスを求めると1 Hz 前後の低周波において、直流コンダクタンスの減衰後の最終値と大体一致し、時間の経過と共に微少増加の傾向を示した。一般に線形誘電特性を示す誘電体においては、イオン性伝導に対応する交流コンダクタンスは吸収電流消滅後の漏れ電流に対応する直流コンダクタンスと一致するとされる、液体誘電体にこれをそのまま適用することは浅慮にすぎると思われるが、興味の持てる測定結果である。

3・3 直流電圧重畳時の交流コンダクタンス

直流コンダクタンス測定時、液体誘電体では、電気化学作用による電極表面変化や、空間電荷効果、電解分極等の影響が問題となる。そこでこれらの影響緩和の目的で、直流電圧を交流電圧に重畳した場合の交流コンダクタンスを測定し、前節までに考察した直流及び交流コンダクタンスとの相関性について検討した。第11図はDOP, 50°C の場合の例示で、交流電圧印加1分後直流電圧を重畳し、2分毎に印加電圧の極性を変えたもので図中⊕⊖印はそれぞれ対電極の極性を示し、交流印加電圧は0.5V (r.m.s) とした、直流電圧は交流電圧印加9分後にとりさっている。直流電圧を印加しない場合には前節の結果と同様、交流コンダクタンスの経時変化は認められないが、直流電圧印加直後から著しい変化を示し、この変化の状況は印加交流電圧の周波数により異なる。また、印加直流電圧の極性の反転により後に詳述する極大値を持つ直流コンダクタンスの経時変化と類似の様相を示す。

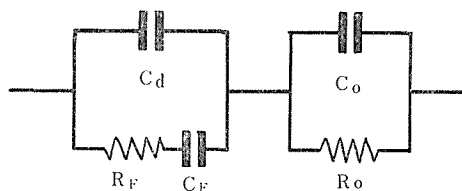
ここで、液体誘電体で空間電荷形成の場合イオン濃度は液体内に広く分布するが、高イオン濃度の部分は電極面の近くに集中するので電極界面で電気二重層の形成が考えられる、これは液体内部にくらべて充分高い抵抗率を持った静電容量と考えられるから高抵抗層形



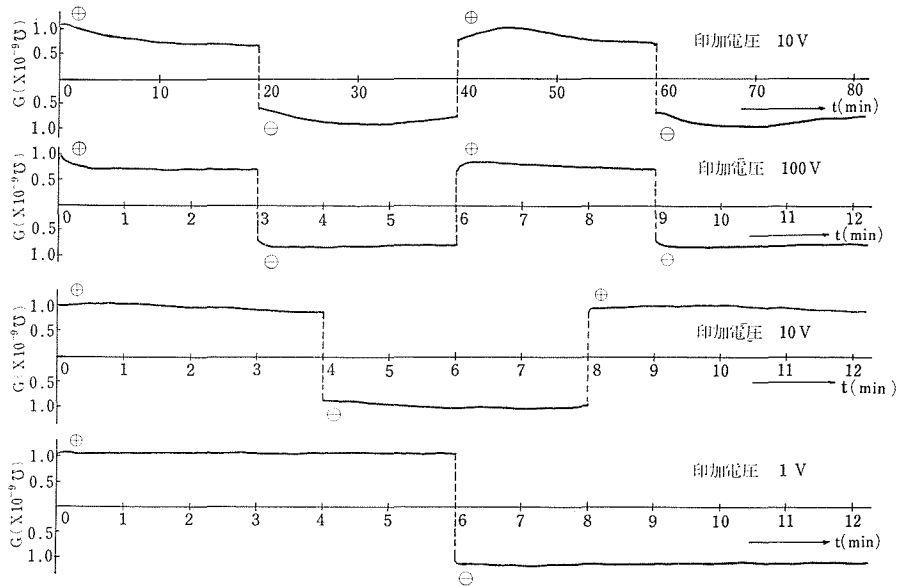
第11図 直流電圧重畳時の交流コンダクタンス (D.O.P. 50°C 直流印加電圧1000 V の場合)

成の場合とともに電極間の等価回路は第12図のようになる⁶⁾。図で C_0 , R_0 はそれぞれ液体部の静電容量及び抵抗であり, C_d は界面二重層の静電容量, R_F , C_F はファラデーインピーダンスである。上述の測定結果をここに適用するならば, 第11図より,

いずれの周波数においても直流電圧印加直後コンダクタンスが減少する傾向を見せており, これは直流の場合にはイオンが電極面へ移動するためコンダクタンスが増大するのであるが, 交流の場合にはその交番電界にイオンが追従できないためと, 直流電界によりイオンが一方方向へ加速されているために交流コンダクタンスは減少するものと思われる。極性の反転をすると, 1 KHz 以下では反転直後コンダクタンスは減少し, 10 KHz 以上では一時増大する傾向を示した。また, 対電極が負に印加された場合交流コンダクタンスにも極大点があらわれている, 同様の傾向は直流コンダクタンスの極性反転による経時変化にもあらわれており後に詳述するが, この極大点は第12図において C_d の増大によるものとも考えられ, これは, 電気二重層形成の根拠ともなり得る特性である。



第12図 電極間の等価回路



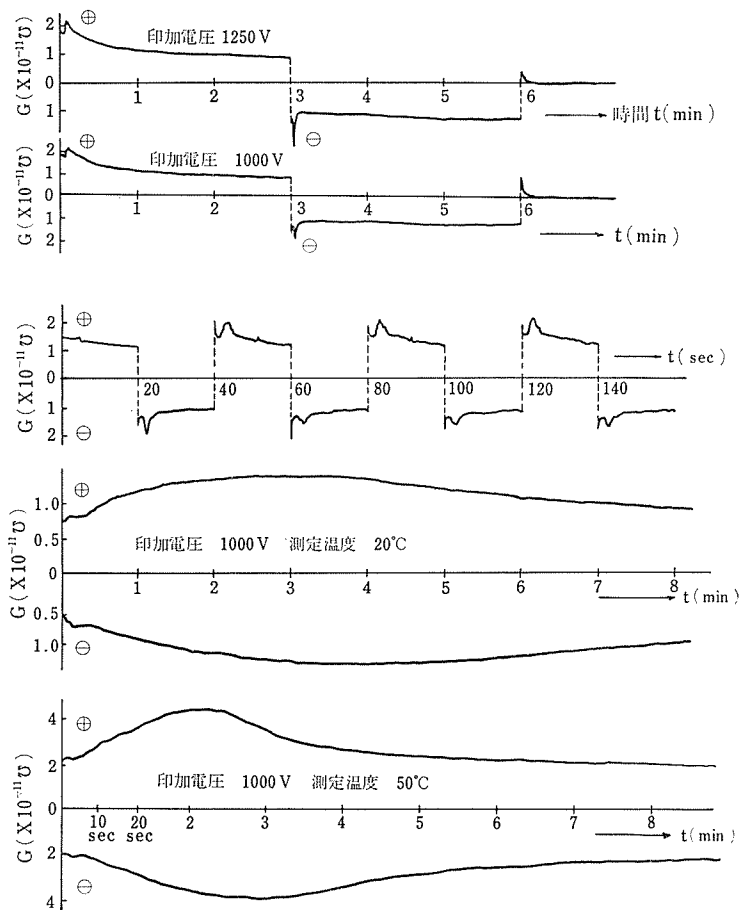
第13図 極性反転による導電現象の経時変化(I) (D.O.P. 50°C の場合)

3・4 直流印加電圧の極性反転による直流コンダクタンスの経時変化

直流コンダクタンスの充電特性測定にあたり試料が吸収現象を示す程度、高圧の直流電圧を印加し、適当時間を経て極性を反転すると、その経時変化特性に極大点が現れる低電圧印加時には見られない特異現象が観察される。この特性状況を示したのが第13図で、同様の現象が交流コンダクタンスの測定結果に得られたことは前述のごとくである。また、これまでも可塑化PVC絶縁材料及び他の液体誘電体についてそれぞれの報告もなされている⁷⁾⁸⁾。図より極性反転直後のコンダクタンスの値は反転直前の値と大略一致し、時間経過とともに増加し、極大値を持ったのち減少して定常値に至るか、あるいはきわめて長時間にわたり緩慢に減少してゆく。極性反転操作を何回か繰返し行った場合でも同様の現象が現われ、対電極の極性の同じ側での曲線は相似となる。極性が違うと相似でなくなる一因として主電極、対電極の表面積の相違が影響しているとも考えられる。

この極大値を示すまでの時間は各試料について温度、印加電圧、充電時間に依存し、印加電圧及び試料温度が高いほど短くなり、極性反転前の充電時間が長いほど極大値がはっきりあらわれる。このことは極性反転直後のコンダクタンスの値が反転直前の値とほぼ等しく、極大値は極性反転の繰返し回数に無関係に何回でも等しく現れることから、充電時間が長いほどコンダクタンスが減少し、その減少した値が反転されて極大値に向うとの仮定により反転前の充電時間の長いほうがより明確に極大点が生ずるとして説明づけられよう。

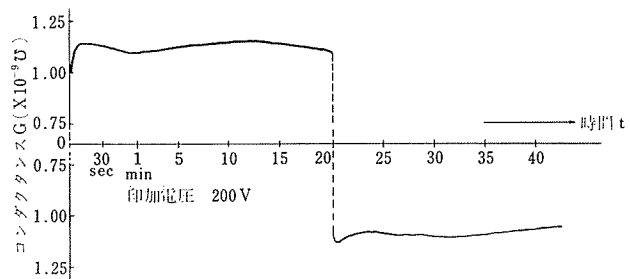
一方、第14図もまた同様、直流印加電圧の極性反転による実験結果のうちシリコン油の場合であるが、第13図D.O.P.の場合の結果とはその様相を異にし、極性反転直後小さなピークがまず現れ、次により大きなピークに到るという現象を示している。すなわち極性



第14図 極性反転時のコンダクタンスの経時変化における異常現象(I)
(シリコン油の場合)

反転後ピーク点を2個所有する特性が観察されたのである。しかも、この現象はシリコン油のみで、印加電圧の高い領域での結果で、これまでに同様の現象についての報告は筆者等の手もとに得られておらず、試料の電荷担体輸送現象と関連づけての検討に興味を持たれた。

ここでまず、観察結果の最初のピークは、シリコン油中になんらかの原因により含まれている不純物イオンによるものではないか、との仮定のもとに、このよ



第15図 極性反転時のコンダクタンスの経時変化における異常現象(II) (NaCl混入のD.O.P. 50°Cの場合)

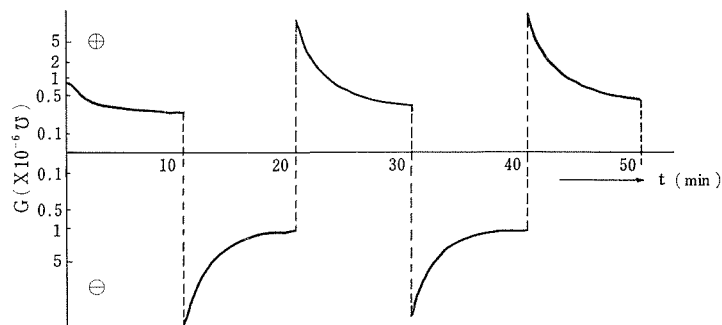
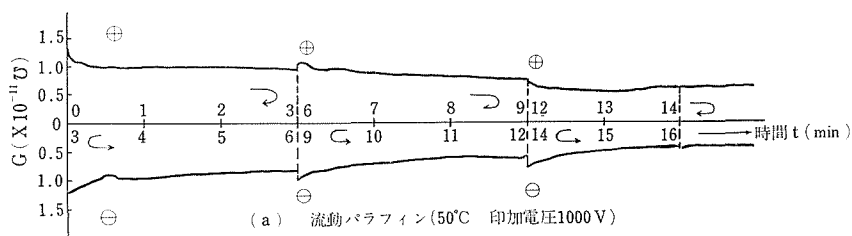
表2 極大点の現われるまでの時間 (D.O.P. 50°C の場合)

印加電圧 (V)	$t_{max_1\ominus}$	$t_{max_2\ominus}$	$t_{max_1\oplus}$	$t_{max_2\oplus}$
10	5'	—	6'	—
100	60''	—	40''	—
200	30''	12'	12''	11'
400	16''	8'	5''	7'
600	10''	6'	2''	5'
800	5''	5'	1''	4'
1000	3''	4'	—	3'

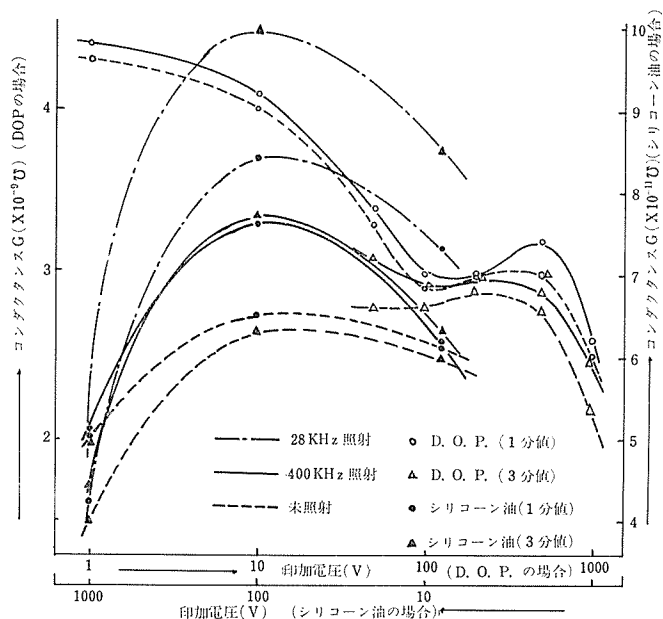
(注) '・'' はそれぞれ分・秒を表わす

うな現象をまったく観察できなかった試料, DOPに電解質, 塩化ナトリウム NaCl, 約 0.1mg (DOP に NaCl は難溶で, 実際には明確な溶解量を算定するに至らなかった) を混入し, 測定した結果, 第15図に示すように極性反転時に2個所のピークが観察され, さらに印加直流電圧を変化させての測定結果より, DOP, 50°C の場合の最初のピーク, 第2のピークを示すまでの時間 (t_{max_1} , t_{max_2}) について表2のような結果を得た. 表中 $\oplus\ominus$ 印は対電極の極性を示す. 混入塩化ナトリウム量を増すほど極大値も増加する傾向を示し, 同時に試料全コンダクタンスも増加しており, 以上の検討から, 極性反転による特異現象の主要因が不純物イオンによるものとの判定の根拠を見出すことができた. なおこの結果から電荷担体としてのイオンの動行についての理論的一考察は後に詳述する.

第16図は流動パラフィンとグリセリンの極性反転によるコンダクタンスの変化状況を示したものである.



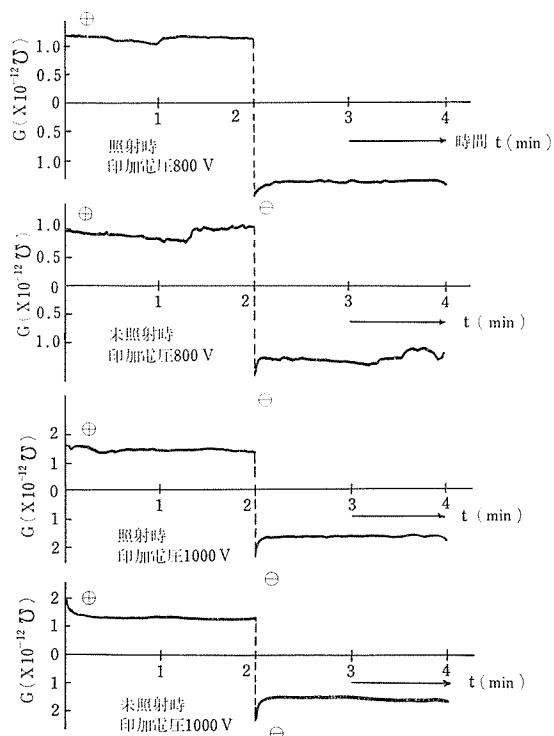
第16図 極性反転による導電現象の経時変化(II)



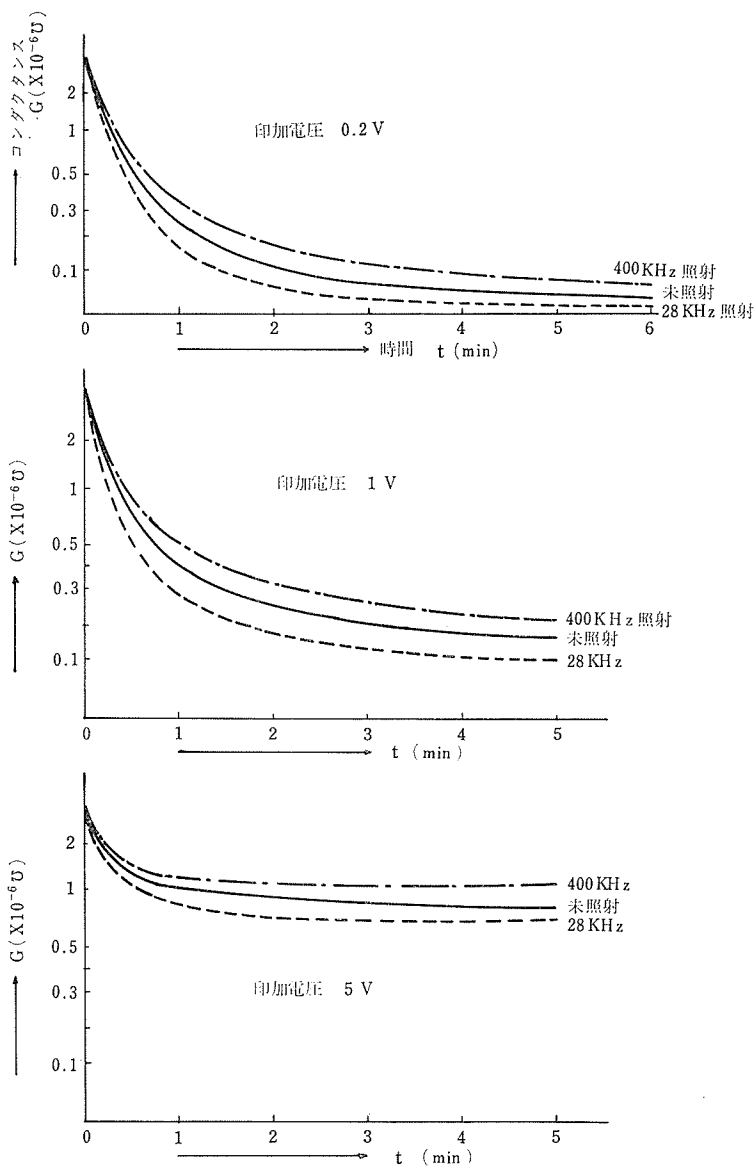
第17図 超音波照射による直流コンダクタンス

3・5 超音波照射時の直流コンダクタンス

液体に超音波を照射することによる効果には、分散、酸化、侵食、攪拌、発熱、脱気、電気化学、洗滌など各作用のほか、高分子の解重合、音響ルミネッセンス、U効果などがあげられる⁹⁾。液体誘電体に超音波を照射することにより、これらの作用が重複し、電気諸特性に影響を及ぼすことは充分予測される。ここにあげたグリセリンでは特に音響ルミネッセンスが大であることの報告もあり¹⁰⁾、電導機構と関連づけての検討には意義深いものがあり、また、これまでにこの種の試がなされた例を見ていない。第17図はこの目的で各試料に超音波を照射し直流コンダクタンスを測定した結果で、図中、周波数は照射超音波周波数を示し(1)(3)はそれぞれ1分値、3分値を



第18図 超音波照射時の直流コンダクタンス経時変化 (I) (流動パラフィンの場合)



第19図 超音波照射時の直流コンダクタンス経時変化(II) (グリセリンの場合)

明示し、(不)は超音波を照射していないことを意味している。いずれの場合もコンダクタンスの微少増加の傾向が示されている。中には 28KHz 照射の場合減少する傾向も二・三得ている。第18図は流動パラフィンに超音波照射の場合と未照射の場合とのコンダクタンスの経時変化である。ここでも照射時の方がコンダクタンスの増大していることが明白である。なお照射超音波周波数 400KHz, 発振子端子電圧は 100V である。第19図はグリ

セリンについての同様の特性で、この場合は照射超音波周波数 400KHz の時コンダクタンスは未照射時より増大し、28KHz 照射のときは減少の傾向を示した。

以上の測定から導電特性との関連づけは速断にすぎるが、実験遂行上でのいくつかの問題点を述べれば、まず、少数の例外をのぞいて超音波照射時のコンダクタンス増加の傾向を示す要因には、液体分子の音波吸収による温度上昇、攪拌作用及び電極の振動等による電極有効面積の増大、分子の解離によるイオンの増加、電極界面の高抵抗イオン層の崩壊、等があげられるが、本実験では、この中で試料自身の温度上昇による影響が支配的ではなかったかと思われる。温度上昇は液体分子の音波吸収のみならず、振動子自体の発熱や振動子と電極の界面での発熱によっても起る。液体誘電体のコンダクタンスは特に温度に敏感であるから発熱によるコンダクタンスの増加分は超音波照射効果としては取り除くことが望ましく、同温度における超音波照射時と未照射時との測定結果から履歴現象等考慮のもとに図式的に求めることも可能と思われるが、一応筆者等は振動子冷却の方法により温度制御を試みたが液体用電極内部での温度上昇は幾分避けられなかった。超音波照射時の試料液体の温度を一定に保つことはコンダクタンス測定には重要で、今後の課題である。

極性反転の際問題とした電極界面の高抵抗イオン層の超音波による破壊を期待しての実験結果では、未照射時と類似のコンダクタンス—時間特性を得たにすぎず、筆者等の方法では期待した破壊は行われ難く、これには電極の有効面積の拡大作用とともに、試料のみ、あるいは電極のみに超音波を照射する工夫と測定が必要であらう。

液体を攪拌することによるコンダクタンス上昇の現象は、本実験でも超音波照射時に影響が大きかったと思われる。また、グリセリンに 28KHz の超音波を照射した場合のコンダクタンスの減少傾向は、キャビテーションが非常に多く生成され、液体の密度、圧力の増大がはかられ、イオンの移動が困難となるため、コンダクタンスの減少となって現れたと考えられるが、グリセリンが試料中唯一の有極性液体であることから、有極性、無極性、あるいは不純物イオン濃度等の観点から検討の余地は多く残されている。

4. 直流印加電圧の極性反転による直流コンダクタンスの経時変化異常特性について

直流コンダクタンス測定時、その極性を反転することにより経時変化に 2 個所の極大点が現われ、これが不純物イオンによるものとの判断の根拠が得られたことは前述した。ここではこの実験結果に基き液体誘電体の電導機構における電荷担体の主体をイオン性のものと考え少しく考察を加える。

まず、極性反転後唯一つ極大点を持つ場合は、その原因として電圧印加後、電極界面に高抵抗イオン層を形成するためと、液体部のイオン濃度の変化との 2 つが考えられる。前者の場合、そのイオン層内のイオンは液体部のイオンよりも動き難い状態にあるものと思われ、イオンの移動度が電極界面に形成したイオン層内と液体部とで同じであるとすれば、極性反転直前より反転直後の方がはるかにコンダクタンスは高くなるはずであり、この場合、極大値は現れない。もし、イオンが液体部におけるよりもイオン層内における方がはるかに動き難い状態にあるとするならば、反転直後のコンダクタンスは液体部に存在する

イオンに依存するとみなすことができ、コンダクタンスはほぼ反転直前の値と等しくなり、その後はイオン層から解放されたイオンにより液体部のイオン濃度が増加する。一方、反対側の電極にイオンの集積が始まるため、初期に解放されたイオンが反対側の電極に達するまでコンダクタンスは増加し、その後はイオン層からの解放に基づくイオンの増加の割合と新しいイオン層の形成に基づくイオン濃度の減少の割合とが等しくなるまで順次コンダクタンス増加の傾向を続け、この時期を経過するときから減少を始める。後者の場合、一般に誘電体に直流電圧が印加されイオン伝導が生じる場合にはファラデーの電解の法則に従い、イオン電荷が電極に消費されることが知られており、液体誘電体の場合には、液内のイオン濃度の変化が予測でき、その値は、誘電体中での解離、再結合及び電流により電極に運び去られるイオン量によって決定される。これら液体誘電体中の可動イオンは、液体の温度上昇及び印加電圧の上昇によって移動度、速度を増し、通過電流が増加する。いま、これにくらべて毎秒当りの解離イオンが少なければ、それだけ内部可動イオン量は減少し、電流も時間経過とともに減衰する結果となる。この状態で印加電圧の極性を反転すれば、その直後は前の電圧印加によって減少したイオン密度とほぼ等しい値であり、結局反転直前と直後とは同じコンダクタンス値が期待できる。以後は、極性が反転されているので、反転前の電圧印加で一方の電極近傍に集ったイオン、あるいは電極に析出された物質は再び解離し、反対方向に拡散し、前述のイオン解離、再結合及び電極へのイオン電荷の消費のかねあいが最大値に至るまでイオン濃度を増加する方向に働き、再び他方の電極の近傍に多くのイオンが集合するようになると電流が減少していくようになる。また、温度、印加電圧が大きいほどイオン速度は早くなると考えられ、極大値を示すまでの時間は短くなることが推測され、これは実験結果とよく一致し、以上の考察を実証する一要因と考えられる。

ここで更に、以上の考察を、イオン移動度の関係式から検討すると、まずストークスの法則から、粘性率 μ の流体の中を半径 r の球状粒子が速度 v で動く時は

$$F = 6\pi\mu rv \quad (2)$$

なる大きさの抵抗力 F が働く、この抵抗力は印加電圧 E 、イオン価 Z 、電子電荷 e の積に比例し

$$F = ZeE \quad (3)$$

と表わされる。イオンが液体内で電場のために力を受けると、平均的にその方向に移動し電流を作る。粒子の平均移動速度 v は電場の強さがあまり大きくない限り電場の強さ E に比例する。この比例定数 $v/E = u$ 、すなわち、単位の強さの電場における平均移動速度が移動度である。一方、(2)、(3)式より液体中のイオン平均移動速度 v は次式となる。

$$v = \frac{ZeE}{6\pi\mu r} \quad (4)$$

また、粘性率 μ は温度に依存し、近似的に

$$\mu = \frac{KnU}{kT} \quad (5)$$

で表わされる．ここに K は液体の種類によってきまる定数， n は粒子の単位体積当りの数， U は粘性の活性化エネルギー， k はボルツマン定数， T は絶対温度である．

今，極大値を示すまでの時間を t_{max} とし，電極間々隔を d ，その間を v なる速度でイオンが移動し，これによって t_{max} の値が得られるものとすれば，(4) 式を用いて

$$t_{max} = \frac{d}{v} = \frac{d \cdot 6\pi\mu r}{ZeE} \quad (6)$$

となる．これに (5) 式を代入すれば

$$t_{max} = \frac{6\pi d \cdot KnU}{ZeEkT} \quad (7)$$

が得られる．(7) 式からも印加電圧 E が大なるほど，温度 T が高いほど t_{max} は小さくなることが明白である．

次に極性反転後直流コンダクタンスの経時変化に 2 個所の極大点が現われる場合は，反転後，初期に生ずる極大点は前節の実験結果から，試料液体にその製造過程があるいはその後に，なんらかの原因で混入した基本材料と同程度のイオン半径を持つ不純物によるものであり，第 2 の極大点は，その温度，印加電圧，印加時間依存性などの点から，前述の反転後唯一つの極大点を持つ場合のものと同じのものであると見なすことができる．

この特異な現象を定量的に観察，解析することにより，一般の液体誘電体の電導機構に対する混入不純物の依存性及び液体誘電体そのものの電導機構究明への好資料が得られるものと確信する．また，各極大点の定量的測定により，(7) 式から不純物の種類及びそのイオン半径，あるいは液体誘電体自体の粘性率決定などの手がかりをつかむことも可能と思われる．

5. む す び

本報では，液体誘電体のうち最も基礎的なものを試料に採用し，その直流・交流コンダクタンス測定を主体に電荷担体輸送現象についての検討の第一段階のまとめをした．ここに，得られた結果を要約すると，

(1) 液体誘電体のコンダクタンス—時間特性を，履歴現象に留意しつつ測定し，その温度及び直流印加電圧依存性を明らかにした．

(2) 交流コンダクタンスを測定し，直流コンダクタンスと比較して最終的には両者が良い一致をすることを見出した．

(3) 直流電圧を液体試料に印加した状態で交流コンダクタンスの経時変化を測定し，直流コンダクタンスの極性反転実験の結果と比較し，一，二の類似性を見出した．

(4) 直流印加電圧の極性を反転したときのコンダクタンスの経時変化における異常現

象を見出し、それが不純物イオンによるものとしての解析を行った。

(5) 液体誘電体の電導機構を解明する一手段として超音波照射によるコンダクタンス特性測定を試み、その問題点を明らかにした。

以上、実験未了の点をも含め、問題点につき明記したが、今後への実験、解析推進の一助とする予定である。

終りに、実験及び討論に協力、参加していただいた本研究室卒研究生並びに実験推進に当り種々便宜をはかっていただいた中尾真人技官に心から謝辞を申し上げます。

文 献

- 1) 広田澄夫：電気試験所調査報告，第166号（昭45）
- 2) 家田・沢：電学誌，Vol.89-5，No.968，P.813（昭44）
- 3) 例えば，誘電材料導電特性研究専門委員会資料
- 4) 山内二郎：電気計測便覧，P.405（昭31）オーム社
- 5) 芹沢・井上：電学誌，Vol.87-4，No.943，P.625（昭42）
- 6) 山本・美弥・馬場：電学誌，Vol.90，No.12，P.2569
- 7) 家田・篠原：電学誌，Vol.79，No.850，P.843（昭34）
- 8) 中島達二：電試彙，Vol.4，No.11，P.801（昭35）
- 9) 熊本・生嶋・鳥飼：音波物性とその応用（昭44）オーム社
- 10) 高井正弘：工業と技術，Vol.1，No.5，P.44

Summary

On the Transport Phenomena of the Charge Carrier in the Presence of Liquid Dielectrics.

Yoshinori OHTA, Hiroshi SUGIURA and Toshisaburo OGISO

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

The dependence of the electrical conduction is changed on the duration of applied voltage, on the intensity of electrical field, on the temperature, and on the intensity of hydrostatic pressure.

In order to clarify the main problems about the electrical conduction of polymers, the solving effective means are surveyed.

In a certain way the relations between the electrical conductivity and the properties of polymers are not well understood.

Therefore the knowledge of either the ionic conduction or the electronic conduction is sufficient for the calculation of the electrical conduction.

The expression to the dielectric theory is now obtained easily. Then taking into account the experimental conditions and observing them for technical and higher frequencies, this experiment shows the ideas and method that are devoted to deciding the nature of the charge carrier and the magnitude of the mobility.

As a natural course of event, the new unusual phenomenon in consequence of polarity inversion at the liquid dielectrics is discussed by the measurement of DC and AC conductance. Furthermore the form of the relation in the experiment of a pulsed ultrasonic beam method is remarkable.

That is, the validity of this relation is not restricted to the theory of anomalous dielectrics, and it also represents the expression of a new theorem in the impurities-ions.