電解物質を添加した絶縁液体中の過渡電気伝導に関する数値解析法

正員 中村 岩美* 正員 石井新之助**
正員 山田 弘***

A Numerical Analysis on Transit Conduction Current in the Insulating Liquid with added Ionic Electrolyte

Iwami Nakamura*, Member, Shinnosuke Ishii**, Member, Hiroshi Yamada***, Member

We simulated on the phenomena of transit conduction in the insulating liquid with added ionic molecules such as surfactant, by using the charge-injection model with dissociation-recombination. When the parameters of C_i (density of injected charge) and C_o (density of created charge in the liquid) are $C_i > C_o$ in this simulation, the wave form of current density showed an injection-type with a peak, and when $C_i < C_o$, it showed a dissociation-recombination-type. A decreasing characteristic appeared in the low electric field, maximum one in the middle field, and saturating one in the high field.

キーワード：絶縁液体, ICLC, Thomson モデル, 過渡電気伝導, 電荷注入, 解離-再結合, 数値解析法

Keywords: insulating liquid, ICLC, Thomson Model, transit conduction current, charge injection, dissociation-recombination, numerical analysis

1. はじめに

絶縁液体中の電気伝導は、液体本来の性質に基づく伝導である本然の伝導に関する研究が必要不可欠である。しかしながら、低電界中の本然の伝導電流⁽¹⁾⁽²⁾を測定することは、電流が微弱なことから多くの技術的困難を抱えているのが現状である。したがって、これまでの多くの研究は誘起伝導として進められてきた。この誘起伝導は、電荷生成機構で分類すると、電荷が金属電極と液体の接触面に生じる電荷注入型と電荷が液体内で生じるバルク内生成型に別けられる。金属電極から絶縁液体中に電荷を注入する方法は紫外線照射法⁽³⁾レーザ光線照射法⁽⁴⁾など種々の方法⁽⁶⁾⁻⁽⁷⁾があり、その実験結果も報告されている。一方、Many 氏ら⁽⁸⁾は空間電荷制限伝導（以下 SCLC という）の理論を用いて絶縁物中の過渡電流波形を数値解析した。以来、これらの実験結果は SCLC で説明されてきたが、Atten 氏ら⁽⁹⁾は SCLC の境界条件（注入電極面の電界はゼロである）では説明で

きない、低電界における過渡電流波形を測定した。同氏らは SCLC の境界条件はどのような実験条件にも適用されるものでないことを示し、注入電極面から注入される電荷量は一定であるという境界条件を用いた理論的数値解析法を開発した。この境界条件を用いた電気伝導現象を最も適切に表現できるものとして、注入電荷量により制限される伝導（以下 ICLC という）と呼ぶことにする。最近、石井氏ら⁽¹⁰⁾は薄膜トンネルエミッタの開発に成功し、種々の液体絶縁材料における過渡電流波形を測定した。それらの中の一つとして、彼らは、シリコン油中の電流波形に生じるピーク発生時間が 0.5~0.6 というこれまでの SCLC の理論では説明できない異常現象が生じたことを報告した。筆者ら⁽¹¹⁾は、この異常電流波形を ICLC として数値解析した。

Aerosol OT（以下 AOT という）のような界面活性剤は帯電防止剤として絶縁液体中に使用されてきた。界面活性剤が絶縁耐力におよぼす影響についての実験的研究はいくつか報告されている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。Denat 氏ら⁽¹⁵⁾はシクロヘキサンに AOT を添加したときの電流波形を測定し、このような弱電解物質を絶縁液体中に添加した場合、バルク内生成型の電気伝導が起こることを報告した。筆者⁽¹⁶⁾は気体中の解離-再結合に関する Thomson モデル⁽¹⁷⁾を用いて、この過渡電流密度波形を数値解析した。また、Denat 氏ら⁽¹⁸⁾は、電解物質を添加した絶縁液体中の電気伝導を「絶縁液体への電荷注入」と区別し、「抵抗性液体への電荷注入」として理論的に考察した。この抵抗性液体中では、電極表面とバルク内で電荷が生成され、電荷注入型とバルク内生成型の電気伝導

* 北海道教育大学岩見沢校
〒068-8642 岩見沢市緑が丘 2 丁目 34 - 1
Iwamizawa Campus, Hokkaido University of Education
2-34-1, Midorigaoka, Iwamizawa 068-8642

** 一ノ関高専電気工学科
〒021-8511 一関市萩荘字高梨
Ichinoseki National College of Technology
Takanashi, Hagiso, Ichinoseki 021-8511

*** 岩手大学工学部電気電子工学科
〒020-8551 盛岡市上田 4 丁目
Faculty of Engineering, Electrical and Electronic Engineering,
Iwate University
4 Uedda, Morioka 020-8551

が同時に起きていることを示した。そこで、両現象を加味した電荷注入および解離—再結合を考慮した過渡電気伝導に関する数値解析法と計算結果について報告する。

2. 電荷生成機構

AOT のような弱電解物質を絶縁液体に添加した抵抗性液体中に置かれた二枚の平行平板電極に直流ステップ電圧を印加した場合、電荷生成機構として金属電極と液体の接触面に生じる電荷注入型と液体全体に生じるバルク内生成型が同時に起きているものとする。

〈2・1〉 金属—液体表面における二重層からの電荷生成

液体が抵抗性であるときの金属と液体の境界（電気的二重層）領域における電荷分布はよく知られていない。しかし、絶縁薄膜をはさんでの電子伝導では、トンネル効果のみならず金属電極の電位障壁を乗り越えての伝導現象が起こることが知られている。図1⁽¹⁸⁾はショットキー効果を説明するための図であり、金属電極と金属電極近傍の液体のエネルギーレベルを示している。同図に示すように、電位エネルギーと鏡像力エネルギーを考慮すると、金属内の電子が液体中に放出されるときに乗り越えるべき電位障壁は $w - \Delta w$ に低下することになる。同図で w は金属の仕事関数であり、 Δw は金属電極からの距離 x_A のところのショットキー効果による電位降下分であり、 $\Delta w = e^{3/2} E^{1/2} (4\pi\epsilon)^{-1/2}$ となる。特に強電界のもとでは障壁の高さが実質的に低下し、いわゆるショットキー効果により熱電子流が急増する。この伝導機構を知るためには注入電極上の電荷密度 q_i と印加電界 E の関係式を引き出さなければならない。ドリフト拡散式は

$$j = -D \frac{dq(x)}{dx} + kq\epsilon(x) = -D \frac{dq(x)}{dx} + kq(x) \frac{dU(x)}{dx} \quad \dots\dots\dots (1)$$

であり、この式は Schockley と Prim⁽¹⁹⁾, Wright⁽²⁰⁾, Sinharay と Meltzer⁽²¹⁾を含む多くの研究者により正確に解かれた。ここで D は拡散定数である。Denat 氏ら⁽¹⁸⁾は解析的表現ではあるが $q_i(E)$ の式を次のように導いた。

$$q_i = q_A \exp(-e^2 / 16\pi\epsilon x_A kT) \cdot \exp(\Delta w / kT) \times \left[\beta + (\pi\Delta w / 8kT)^{1/2} \right]^{-1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 β は $\Delta w / kT$ の関数として計算される係数、 q_A は x_A における電荷密度であり、 $q_A = q_0 \exp(-w/kT)$ となる。液体の導電率を σ 、正負イオンの移動度を μ とすると q_0 は $q_0 = \sigma / 2\mu$ で表される。また、キャリアのポテンシャルエネルギーは印加電圧と金属近辺の鏡像力ポテンシャルである。式はイオンの最小に接近できる距離 $x \geq x_A (x_A \sim 0.3\text{nm})$ と仮定し、Alj 氏らは次の式を得た⁽²²⁾。

$$j_1 = \frac{q_A \cdot D \exp(-x_i / x_A - x_A E / U)}{(e_0 / 4\pi\epsilon E)^{0.5} \cdot k_i (e_0 E / 4\pi\epsilon U^2)^{0.5}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで k_i は修正されたヘンケル関数⁽²³⁾である。この式において、 $x_i = e_0 / 16\pi\epsilon U$ は鏡像力ポテンシャルが熱的ポテンシ

図1 金属電極と金属電極近傍の液体のエネルギーレベル
Fig. 1. Potential diagram of the interface metal-insulating liquid.

ャル U と等しくなる距離である。故に電流密度 j_1 は $j_1 = q_A k_{esc}$ と書くことができる。

k_{esc} は鏡像力バリアを乗り越えるための熱的定数であり、次式で与えられる。

$$k_{esc} = \frac{D \exp(-x_i / x_A - x_A E / U)}{(e_0 / 4\pi\epsilon E)^{0.5} \cdot k_i (e_0 E / 4\pi\epsilon U^2)^{0.5}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

E は鏡像力領域のすぐ液体側の電界で、もし注入が非常に少ないならば平均電界と等しいと考えられる。

〈2・2〉 液体分子の解離—再結合による電荷生成

気体中における解離—再結合を伴うキャリア生成機構に関する Thomson モデルを液体に適用する。絶縁液体に AOT のようなイオン性分子が添加されているとき、印加電界により液体分子が熱解離すると

という化学平衡式が成り立つ。ここで k_1 , k_2 , k_D , k_R はそれぞれ解離および再結合定数で、 k_1 , k_2 , k_R は電界に無関係であるが、 k_D のみは電界の関数となる。解離は二つの過程から成り、分子からイオンペア A^+B^- への移行はイオンペアからイオン $A^+ + B^-$ への移行に比べて非常に速いので、

についてのみ考える。Onsager⁽²⁴⁾の理論によると弱電界質で低誘電率の液体中の k_D は次のように示される。

$$\left. \begin{aligned} k_D(E) &= k_D(0)F(E) \\ F(E) &= 1 + b + b/3 + b/18 + b/180 + \dots \\ b &= \left(\frac{e}{kT} \right)^2 \cdot \frac{eE}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 E は内部電界、

ϵ_0 は真空の誘電率, ϵ_r は液体の比誘電率である。 $k_D(0)$ は電界がゼロのときの解離定数で液体の導電率 σ との関係 $\sigma = \mu(p_0 + n_0) = 2\mu k_D(0)C/k_R$ から σ が実測値として得られるならば求められる。ここで C は AOT の濃度, p_0 および n_0 は電圧印加時の正負イオン密度, μ はイオンの移動度で正負イオンとも同じものとする。一方, Langevin⁽²⁵⁾ の理論によると気体中のイオン再結合定数は $k_R = (\mu_+ + \mu_-)/\epsilon = 2\mu/\epsilon$ と示される。これらの関係を持って解離したイオンが電気伝導のキャリアとして働く。

3. 基本式の導出

前節に述べた金属電極表面に生成される電荷密度を q とし, 解離—再結合により生成される電荷密度を p および n (両電荷の電荷量は同一) とする。したがって, q により生じる電流密度を J_i , p および n により生じる電流密度を J_c とし, これら二つの電荷生成機構により生じた電荷の挙動に係わる基本式は次のようになる。

$$J_i = \mu E q + \mu E(p+n) + \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} \quad (8)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{p-n+q}{\epsilon} \quad (9)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial(\mu p E)}{\partial x} + k_D C - k_R p n \quad (10)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial(\mu n E)}{\partial x} + k_D C - k_R p n \quad (11)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial(\mu q E)}{\partial x} \quad (12)$$

$$\int_0^l E dx = V_0 \quad (13)$$

ここで V_0 は印加電圧である。それぞれの初期条件は

$$E(x,0)=E_0, \quad q(x,0)=0, \quad n(x,0)=p(x,0)=p_0=n_0 \quad (14)$$

とする。ここで E_0 は印加電界, p_0 および n_0 は電圧印加時の電荷密度である。境界条件は

$$V(0,t)=V_0, \quad V(d,t)=0, \quad q(0,t)=q_0, \quad n(0,t)=p(d,t)=0 \quad (15)$$

とする。 d は電極間距離である。多くの数値解析で試みられているようにそれぞれの値を規格化するために諸量を次のように置き換える。

$$x^* = \frac{x}{d}, \quad t^* = \frac{t}{d^2/\mu V_0}, \quad J_i^* = \frac{j_i}{\epsilon \mu V_0^2/d^3},$$

$$J_c^* = \frac{j_c}{\sigma_0 V_0/d}, \quad V^* = \frac{V}{V_0}, \quad p^* = \frac{p}{p_0} = \frac{p}{\epsilon V_0/d^2},$$

$$n^* = \frac{n}{n_0} = \frac{n}{\epsilon V_0/d^2}, \quad q^* = \frac{q}{\epsilon V_0/d^2}, \quad E^* = \frac{E}{V_0/d}$$

σ_0 は液体の導電率で, 次のように示される。

$$\sigma_0 = \mu(p_0 + n_0) = 2\mu p_0 = 2\mu n_0 \quad (16)$$

更に, 本数値解析では重要なパラメータとなる無次元値

$$C_i \frac{q d^2}{\epsilon V_0}, \quad C_0 = \frac{p_0 d^2}{\epsilon V_0} = \frac{n_0 d^2}{\epsilon V_0} \quad (17)$$

を導入し, 上記基本式, 初期条件および境界条件を書き換える。

4. シミュレーション式の導出

概略的な計算モデルと電極間の分割図を図 2 に示す。添字の i は電極間を n 等分した注入電極から i 番目の位置を示す。もし, ある時間 t^* における $p^*(x_i^*, t^*)$, $n^*(x_i^*, t^*)$, $q^*(x_i^*, t^*)$, $E^*(x_i^*, t^*)$ の分布が分かっており, $t^* + \Delta t^*$ 後の $P^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$, $n^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$, $q^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$, $E^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ の値を上記基本式より導き出すことができれば過渡値は求められる。

(1) $P^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ の求め方 (10) 式を規格化した変数で書き換えると次式が得られる。

$$\frac{\partial P^*}{\partial t^*} = -p^*(p^* + n^* + q^*) - E^* \frac{p^*}{x^*} + 2C_0^2 F(E^*) \quad (18)$$

P^* は場所と時間の関数であり, 微分方程式を数値計算するために以下の内挿法の式を当てはめる。

$$\frac{\partial P^*}{\partial t^*} = \frac{p^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*) - p^*(x_i^*, t^*)}{\Delta t^*} \quad (19)$$

$$\frac{\partial P^*}{\partial x^*} = \frac{p^*(x_i^*, t^*) - p^*(x_{i-1}^*, t^*)}{\Delta x^*} \quad (20)$$

また, Δx^* は電極間距離を M 等分した値であり, $\Delta x^* = 1/M$ である。 Δt^* を決める場合, この時間内にキャリアの移動する距離が Δx^* を超えないようにしなければならない。ここでは数値計算の安定のために $\Delta t^* = \Delta x^*/E_{\max}^*$ とした。 $E_{\max}^*$ は時間 $t^* = t_i^*$ における電極間の最大電界値である。

上記の 2 式を (18) 式に代入すると $P^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ は以下のようになる。

$$P^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*) = P^*(x_i^*, t^*) - E^*(x_i^*, t^*) \{ P^*(x_i^*, t^*) - P^*(x_{i-1}^*, t^*) \} / E_{\max}^* - \Delta t^* p^*(x_i^*, t^*) \{ P^*(x_i^*, t^*) + n^*(x_i^*, t^*) + q^*(x_i^*, t^*) \} + 2\Delta t^* C_0^2 F(E^*) \quad (21)$$

ただし, t^* は $t^* > 0$ であり, ゼロではない。

図 2 概略的な計算モデルと電極間の分割図
Fig. 2. Charge transfer aspect for calculation.

(2) $n^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ の求め方 $P^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ と同様に(11)式を規格化した変数で書き換え、内挿法の式

$$\frac{\partial n^*}{\partial x^*} = \frac{n^*(x_{i+1}^*, t^*) - n^*(x_i^*, t^*)}{\Delta x^*} \quad (22)$$

を用いると、 $n^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ は以下のように求まる。

$$\begin{aligned} n^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*) &= n^*(x_i^*, t^*) + E^*(x_i^*, t^*) \{ n^*(x_{i+1}^*, t^*) - n^*(x_i^*, t^*) \} / E_{max}^* \\ &\quad - \Delta t^* n^*(x_i^*, t^*) \{ P^*(x_i^*, t^*) + n^*(x_i^*, t^*) \\ &\quad - q^*(x_i^*, t^*) \} + 2 \Delta t^* C_0^2 F(E^*) \quad (23) \end{aligned}$$

(3) $q^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ の求め方 $n^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ と同様に(12)式を規格化した変数で書き換え、内挿法の式

$$\frac{\partial q^*}{\partial x^*} = \frac{q^*(x_i^*, t^*) - q^*(x_{i-1}^*, t^*)}{\Delta x^*} \quad (24)$$

を用いると、 $q^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ は以下のように求まる。

$$\begin{aligned} q^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*) &= q^*(x_i^*, t^*) - E^*(x_i^*, t^*) \{ q^*(x_i^*, t^*) - q^*(x_{i-1}^*, t^*) \} / E_{max} \\ &\quad - \Delta t^* q^*(x_i^*, t^*) \{ P^*(x_i^*, t^*) - n^*(x_i^*, t^*) + q^*(x_i^*, t^*) \} \\ &\quad \dots \quad (25) \end{aligned}$$

(4) $E^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ の求め方 (9)式を規格化した変数で書き換え、式を定積分すると

$$E^*(x^*) = E^*(0) + \int_0^1 \{ (p^* - n^*) C_0 + q^* \} dx^* \quad (26)$$

となる。ただし、 $E^*(0)$ は $t^*=0$ における注入電極面の電界である。さらに、この式を定積分し、積分の順序変換を行うと

$$E^*(0) = 1 - \int_0^1 (1 - l^*) \{ (p^* - n^*) C_0 + q^* \} dl^* \quad (27)$$

となる。 $t^*=t^* + \Delta t^*$ 後の $P^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$, $n^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$, $q^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ が(1)~(3)により求められていれば、 $E^*(x_i^*, t^* + \Delta t^*)$ は式(29)から求めることができる。

(5) J^* の求め方 外部回路に流れる電流密度 J_t^* は(8)式を定積分すればよいので、簡単に求められる。

$$\begin{aligned} J_t^* &= \int_0^1 (E^* q^* + \frac{\partial E^*}{\partial t^*}) dx^* \\ &\quad + \int_0^1 \{ \frac{E^* (p^* + n^*)}{2} + \frac{1}{2C_0} \cdot \frac{\partial E^*}{\partial t^*} \} dx^* \\ &= \int_0^1 E^* q^* dx^* + \int_0^1 \frac{E^* (p^* + n^*) dx^*}{2} \quad (28) \end{aligned}$$

5. 計算結果および考察

(5・1) 電流密度波形 電解物質の濃度を表す無次元値 C_0 および注入電荷量を表す無次元値 C_i の値により異なる電流密度波形となるので、特徴的な電流密度波形を図3～図6に示す。バルク内電荷による電流密度 J_c^* 、注入電荷による電流密度 J_i^* 、全電流密度 J_t^* をそれぞれ分けて描いた。 J_c^* の初期値は $J_{c0}^* = \sigma(0)E$ であることから $J_{c0}^* = 1$ となり、 J_i^* の初期値は初期電荷密度 $q^*(x^*, 0) = 0$ であることから $J_{i0}^* = 0$ となっている。 $C_0 = 0.1$, $C_i = 0.1$, $E = 1 \times 10^5$ V/m としたときの電流密度波形を図3に示した。 J_t^* は C_i が小さいので、 $t^* = 1$

図3 $C_0=0.1$, $C_i=0.1$, $E=1 \times 10^5$ V/m としたときの電流密度波形

Fig. 3. Time dependence of current density at $C_0=0.1$, $C_i=0.1$, $E=1 \times 10^5$ V/m.

図4 $C_0=0.1$, $C_i=1$, $E=1 \times 10^5$ V/m としたときの電流密度波形

Fig. 4. Time dependence of current density at $C_0=0.1$, $C_i=1$, $E=1 \times 10^5$ V/m.

まで直線的に増加し、その後一定値（定常値）になる。 J_c^* は C_0 が小さく、かつ E が低電界であることから、 $t^*=1$ まで初期値 $J_{c0}^* = 1$ から直線的に減少し、一定値になる。 J_t^* と J_c^* の定常値は C_0 と C_i が等しいため、両者ともほぼ同じ値となった。液体内部に p^* , n^* と q^* が混在するために受ける内部電界の変化も少ないため、 J_t^* は図に示したようにほぼ直線的となる。

$C_0=0.1$, $C_i=1$, $E=1 \times 10^5$ V/m としたときの電流密度波形を図4に示した。 C_i は前図に比べると10倍となっているため、ピーク発生時間 $t_{im}^* = 0.91$ までの J_t^* の傾斜は前図より大きく

図5 $C_0=0.1$, $C_1=10$, $E=1 \times 10^5$ V/m のときの電流密度波形

Fig. 5. Time dependence of current density at $C_0=0.1$, $C_1=0.1$, $E=1 \times 10^5$ V/m.

なっている。また、 $t_{im}^*=0.91$ 後、 J_i^* はわずかではあるが減少し、定常値になるため、結果として電流波形にピークが生じることになる。ピーク発生時間 t_{im}^* は 0.91 と 1 より小さくなっている。 C_0 は前図と同じ $C_0=0.1$ となっているため、 J_c^* の減少する傾斜は前図と同じであるが、減少が止まる時間は J_i^* のピーク発生時間と同じ 0.91 となる。 J_i^* は $t_{im}^*=0.91$ までほぼ 1.0 となっているが、これは特別の意味を持っていないと思われる。 $C_0=0.1$, $C_1=1$, $E=1 \times 10^5$ V/m としたときに、たまたま J_i^* の傾斜と J_c^* の傾斜がほぼ逆数になったためである。 J_i^* の定常値に及ぼす影響は $C_1 > C_0$ のため、 J_c^* より J_i^* の方が大きくなっている。

$C_0=0.1$, $C_1=10$, $E=1 \times 10^5$ V/m としたときの電流密度波形を図5に示した。

C_0 は小さく、 C_1 は大きいので、注入により生じる電荷 q^* は解離—再結合により生じる電荷 p^* および n^* に比べると非常に大きくなる。電荷注入のみを仮定したモデルにおいて、 $C_1=10$ のときの電流密度波形が過渡空間電荷制限伝導（以下 SCLTC という）とほぼ同じ波形となる。そこで、解離—再結合と電荷注入が同時に起きているときのピーク電流密度 J_{im}^* と電荷注入のみのときのピーク電流密度 J_m^* の特性値を比較すると、ピーク電流密度では $J_{im}^*=3.0$, $J_m^*=2.72$, ピーク電流密度発生時間では $t_{im}^*=0.75$, $t_m^*=0.78$ とわずかではあるが、 $t_{im}^* > t_m^*$, $t_{im}^* < t_m^*$ となっている。また、 $t_{im}^*=0.75$ までの J_i^* は SCLTC の電流密度波形と同様に曲線的となる。 C_0 は前図と同じ $C_0=0.1$ となっているため、 J_c^* の減少する傾斜は前図とほぼ同じであるが、わずかに膨らみをもつ曲線となる。また、 J_c^* の減少が止まる時間は J_i^* のピーク発生時

図6 $C_0=1.0$, $C_1=0.5$ とし、 E をパラメータとしたときの全電流密度波形 J_i^*

Fig. 6. Time dependence of current density at $C_0=1.0$, $C_1=0.1$.

間と同じ 0.75 となる。 J_t^* は $t_m^*=0.1$ まで急激に増加し、 $t^*=0.45$ まで僅かではあるが減少する。その後再び増加し、 $t_{im}^*=0.75$ にピーク値に達する。ピーク現象後は J_i^* と同様に減衰し、定常値となる。

$C_0=1.0$, $C_1=0.5$ とし、 E をパラメータとしたときの全電流密度波形 J_i^* を図6に示した。印加電界を $E=1 \times 10^5$ V/m としたときの全電流密度波形だけは最初少し減衰するが、印加電界を 1×10^6 V/m 以上大きくすると J_i^* はすべて時間とともに増加し、飽和特性を示すようになる。したがって、注入電荷が J_i^* に与える影響は大きいと言える。

6. まとめ

絶縁液体に界面活性剤のようなイオン性分子を添加した抵抗性液体中における過渡電気伝導現象について、解離—再結合を伴う電荷注入モデルを用いてシミュレーションを行った。解離—再結合モデルには、Langevin の再結合係数及び Onsager の解離定数を使用し、気体中の解離—再結合に関する Thomson モデルを用いた。また、Atten の「注入電極面の電荷量は一定である」という境界条件を用いた。本計算では重要なパラメータとなる電解物質の濃度を表す無次元値 C_0 および注入電荷量を表す無次元値 C_1 の値を変えることにより得られた主な結果を要約する。

(1) C_1 を C_0 より大きな値としたとき、電流密度波形は電荷注入型となり、ピーク現象が生ずる。

(2) C_1 を C_0 より小さい値としたとき、電流密度波形はバルク内伝導型となる。印加電界が低いとき減衰特性となり、高いとき飽和特性となる。中電界のとき極大現象が生じる。

(3) $C_0=1.0$, $C_1=0.5$ の場合、印加電界が $E \geq 1 \times 10^6$ V/m のときの全電流密度波形はすべて飽和特性となる。

(平成 16 年 7 月 2 日受付,平成 16 年 11 月 19 日再受付)

文 献

- (1) B. Blanc, J. Mathieu, and Boyer : *J. Nuovo Cimento, Ser.*, 10, Vol.19, p.929 (1961)
- (2) E.O.Forster : *J. Chem. Phys.*, Vol.37, p.1021 (1962)
- (3) O. H. Le Blanc : *J. Chem. Phys.*, Vol.30, p.1443 (1959)
- (4) Y. Sakai, H. Bottcher, and W. F. Schmidt : *J. Electrostatics*, Vol.12, p.89 (1982)
- (5) O. Gzowski : *Nature*, Vol.194, p.173 (1962)
- (6) G. Coe, J. F. Hughes, and P. E. Secker : *Brit. J. Appl. Phys.*, Vol.17, p.885 (1966)
- (7) M. Silver, D. G. Onn, and P. Smejtek : *J. Appl. Phys.*, Vol.40, p.2222 (1969)
- (8) A. Many and G. Rakavy : *Phys. Rev.*, Vol.126, p.1980 (1962)
- (9) P. Atten and J.P.Gosse : *J.Chem.Phys.*, Vol.51, p.2804 (1969)
- (10) 石井新之助・土田縫夫・大橋朝夫・水野幸男・小崎正光：静電気学誌，Vol.17, p.117 (1993)
- (11) 中村岩美・石井新之助・山田 弘：静電気学誌，Vol.23, p (1999)
- (12) S. Yasuhuku, T. Inoue, and Ishioka : *IEEE Trans. Elect. Insul.*, Vol.E-I-12, p.5 (1977)
- (13) V. Novotny and M. A. Hopper : *J. Electrochem. Soc.*, Vol.126 (1979)
- (14) 下川博文・大橋朝夫・上田 寛：電気学会絶縁材料研資，EIM-83-30 (1983)
- (15) A. Denat, B. Gosse, and J. P. Gosse : *J. Electrostatics*, Vol.12, pp.197-205 (1982)
- (16) 中村岩美：産業技術教育学誌，Vol.34, 3, p.159 (1992)
- (17) J. J. Thomson and G. P. Thomson : *Conduction of Electricity through gases*, Cambridge Univ. Press, London (1928)
- (18) A. Denat, B. Gosse, and J. P. Gosse : *J. Electrostatics*, Vol.7, pp.205-225 (1979)
- (19) W. Schockley and R. C. Prim : *Phys. Rev.*, Vol.90, p.753 (1953)
- (20) G. T. Wright : *Solid-State Electron*, Vol.2, p.165 (1961)
- (21) N. Sinharay and B. Meltzer : *Solid-State Electron*, Vol.9, p.1035 (1966)
- (22) A. Alj, A. Denat, J. P. Gosse, B. Gosse, and I. Nakamura : *IEEE Trans. Elect. Insul.*, Vol.20, p.221 (1985)
- (23) Jahnke – Emde – Losch : *Tafeln hoherer Funktionnen von F. Losch*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1966)
- (24) L. Onsager : *J. Chem. Phys.*, Vol.2, p.599 (1934)
- (25) L. Langevin : *Ann. Chem. Phys.*, Vol.64, p.433 (1903)

中 村 岩 美

(正員) 1943年9月生。1966年岩手大学工学部電気科卒業。同年旭川工業高等専門学校助手，1969年北海道教育大学助手，同講師，同助教授，1983年同教授，現在に至る。主として液体誘電体中の電気伝導に関する研究に従事。博士（工学）（岩手大学）。静電気学会，日本産業技術教育学会会員。

石 井 新之助

(正員) 1947年11月17日生。1975年岩手大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。一関高専助手，講師，助教授，豊橋技術科学大学講師，一関高専教授，現在に至る。博士（工学）（豊橋技術科学大学）。主に液体誘電体の電気伝導，絶縁破壊現象に関する研究に従事。

山 田 弘

(正員) 1947年生。1972年北海道大学工学部応用物理学科卒業，1979年同大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程単位取得退学。岩手大学工学部電気工学科助手，1983年同助教授，1984～86年米国MIT客員研究員，1995年岩手大学工学部電気電子工学科教授，現在に至る。