テラヘルツ分光を用いた電気絶縁油の酸化に伴う 分子挙動の基礎検討

学生員 西村 延晃* 学生員 小倉 竜一* 上級会員 松本 聡*
正 員 水野 麻弥** 正 員 福永 香**

Study on Molecular Behavior in Oxidation of Insulating Oil using Terahertz Spectroscopy

Nobuaki Nishimura*, Student Member, Ryuichi Ogura*, Student Member, Satoshi Matsumoto*, Senior Member,
Maya Mizuno**, Member, Kaori Fukunaga**, Member

(2011 年 2 月 1 日受付, 2011 年 5 月 2 日再受付)

The number of aged power equipment increases and it is important to clarify the characteristics of deteriorated insulating oil. This paper describes the basic study on molecular behavior in oxidation process of insulating oil by terahertz spectroscopy. The oxidation process of insulating oil was modeled by using various compositions of dodecane and 2-octanol. From the terahertz measurements, the absorption related to hydroxyl groups (-OH) was significantly observed between 6 and 7 THz. The absorption band was also observed in accelerated aging alkylbenzene used in power equipments as insulating oil, and sensitive to hydrogen bonds.

キーワード : テラヘルツ, 吸収特性, 絶縁油, 酸化, 分子挙動, 水素結合

Keywords : terahertz, absorption characteristics, insulating oil, oxidation, molecular behavior, hydrogen bond

1. はじめに

日本では、高度経済成長期やバブル経済時に多くの電力用機器が敷設され、30 年、40 年経過した現在も経済的な理由により、それら機器の運転が継続されている。この様な長期運転される電力用機器には高い信頼性が要求されるが、機器の高経年化に伴い、絶縁材料の劣化などの諸問題が進行するため、その診断方法の確立が望まれている。

古くから良質な液体絶縁物として鉱油が使用されている。鉱油は原油を精製する事で得られるため、油中に不純物や様々な種類の炭化水素が混ざりあっている。原油の原産地によって、その混合率は異なっており、これら混合物が、絶縁特性や酸化安定性に大きな影響を与える。そこで近年では、不純物が少なく、同種の分子で構成された合成油の適用が進んでいる。合成油には、例えばアルキルベンゼンなどがあり、これらは鉱油に比べて、電気特性や酸化

安定性に優れている特徴を持つ。

これら絶縁油の主な劣化要因として、酸化が挙げられる。変圧器やコンデンサなどの電力機器は、油の劣化を防ぐために密閉されているが、シール部の締付け不良やパッキングの劣化により、外部から酸素が混入し、酸化が進行する。それに伴い、油中水分量や誘電正接の増加、高帯電度化による流動帯電などの問題が発生し、事故などのリスクが高くなる。従って、高電圧機器の経年劣化の進行状況を把握することは重要であり、同時にそれぞれの現象を理解する事も必要とされる。これまでにも、油の劣化現象に関して多くの検討が行われてきていた^{(1)~(4)}。しかし、従来の分析機では、絶縁特性に関わる油中の分子間の作用を観測する事は困難であり、これについて検討された例は少ない。

本研究では、テラヘルツ分光⁽⁵⁾を用いて、絶縁油の酸化⁽⁶⁾に伴う分子挙動の基礎検討を行った。テラヘルツ領域は、赤外線領域よりも低いエネルギー帯に位置し、大きな分子の振動や分子間相互作用などによるスペクトル変化が観測されやすい。そこで、絶縁油の酸化過程を模擬した試料や加熱により加速劣化させた試料を作製し、テラヘルツ波の吸収の変化から、酸化物の増加に伴う分子の挙動や分子間相互作用の変化の観測を試みた結果を報告する。

* 芝浦工業大学
〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5
Shibaura Institute of Technology
13-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

** 情報通信研究機構
〒184-8795 東京都小金井市貫井北町 4-2-1
National Institute of Information and Communications Technology
4-2-1, Nukui-Kitamachi, Koganei, Tokyo 184-8795, Japan

2. 試 料

〈2・1〉 アルキルベンゼン 絶縁油の試料として直鎖型アルキルベンゼン（Linear A. B., 以下 LAB と略す）と分岐鎖型アルキルベンゼン（Branch A. B., 以下 BAB と略す）を使用した。これらは不純物を含まない純粋な炭化水素系の化合物であるため、様々な分子構造や不純物を含む鉱油に比べ、劣化に伴う分子の挙動を把握しやすい。

Fig.1 に、直鎖型と分岐鎖型の分子構造を示す。アルキルベンゼンは、ベンゼン環に対し、炭素数が平均 12 個のアルキル基が結合したものである。分岐鎖型は、側鎖として直鎖にメチル基が結合したものである。なお、両者とも、ベンゼン環の結合位置及び、アルキル基の炭素の数が明確でない化合物である。

〈2・2〉 加速劣化加熱試料 上記の試料を空気、窒素及び酸素雰囲気下にて加熱した劣化試料を作製した。Fig.2 に加熱装置の略図を示す。3 ロフラスコに 100 ml の試料を入れ、中管から温度計を挿入し、温度をモニタリングした。

(a) Linear alkylbenzene (LAB)

(b) Branch alkylbenzene (BAB)

Fig. 1. Molecular structures of alkylbenzene.

Fig. 2. Heating system.

Fig. 3. Molecular structure of dodecane.

Fig. 4. Molecular structure of 2-octanol.

また、側管の片側より 0.5 l/min にてガスを流し入れ、反対側を排気口とした。加熱は、マントルヒーターを使用し、分子の熱分解が生じない温度の 150 °C に設定した。空気及び窒素は加熱時間を 4 時間、酸素は 2 時間とし、所定時間ごとにサンプリングを行った。

アルキルベンゼンの吸収特性を比較検討するため、炭素数 12 個の直鎖型炭化水素であるドデカンについても同様に加速劣化を行い測定した。ドデカンの分子構造を Fig.3 に示す。直鎖型アルキルベンゼンは、これにベンゼン環が結合した化合物である。よって、これらの吸収特性を比較する事により、直鎖とベンゼン環の各成分に分けて、吸収特性を検討できると考えられる。

〈2・3〉 酸化模擬試料 絶縁油は、酸化に伴い様々な酸化物が油分子に結合するが、ここではヒドロキシ (OH) 基が結合した有機化合物の 2-オクタノールをドデカンに混合し、OH 基が油の吸収スペクトルへ与える影響の基礎検討を行った。Fig.4 に、2-オクタノールの分子構造を示す。炭素数 8 個の直鎖であるオクタンの中から 2 番目の炭素原子に OH 基が結合した分子である。

酸化過程を模擬するため、2-オクタノールの添加量（濃度）をドデカンに対して 50, 33, 20, 10, 5, 2.7, 1.3, 0.18 vol% と変えて混合した試料を作製した。添加量を増やしていくことにより、酸化の過程を模擬し、スペクトルの変化を検討した。

3. 測 定

〈3・1〉 測定装置 測定周波数領域が 3~18 THz の日本分光製のフーリエ変換テラヘルツ分光光度計（VIR-F）を使用した。積算回数を 64 回、分解能を 0.06 THz とした。また、測定対象となる液体試料は、テラヘルツ帯において高い透過特性を持つポリエチレン（PE）製の円筒型液体セル内に注入したものをを用いた。液体セルは市販されている筒状スペーサの上面と下面に接着剤を用いて板を取り付けたものを製作した。筒状スペーサの高さは 3.0 mm と 0.61 mm の 2 種類を、また、ふたの板厚は上面、下面とも 1.0 mm とした。試料の厚さ（光路長）は、全てのセルに対してマイクロメータを使用して測定した。

〈3・2〉 測定値 本測定では、絶縁油の吸光度と吸収係数の測定を行った。両者は、(1)式および(2)式のように定義されている。ここで、 I_0 は媒質への光の入射強度、 I_1 は通過後の強度、 d [cm] は媒質の長さ（試料厚）とする。吸収係数は、物質定数であり、試料厚に依存しない。そこで、厚さが異なる試料の比較においては、吸収係数を用いて議論した。

$$\text{Absorbance} = -\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Absorption coefficient} [\text{cm}^{-1}] = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \dots\dots\dots (2)$$

4. 測定結果

〈4・1〉 アルキルベンゼン Fig.5 に、直鎖型と分岐鎖型アルキルベンゼンの吸光度スペクトルを示す。15 THz 以上の周波数帯では吸収が大きく、測定が困難であったため、ここでは 15 THz までの結果を示す。3-10 THz にわたって、いくつかのピークが重なり合ったブロードな吸収が観測され、両者とも似た形状のスペクトルが得られた。直鎖型は 5.4, 7.2, 8.8, 12.2 THz に、分岐鎖型は 5.0, 7.4, 9.5, 12.2 THz にピークが見られることが分かった。

〈4・2〉 加速劣化加熱試験 Fig.6 に空気雰囲気下において加熱した直鎖型及び分岐鎖型アルキルベンゼンの吸光度スペクトルを示す。両者とも、3 THz から 14 THz にかけて、

Fig. 5. Absorbance spectra of linear and branch alkylbenzene.

(a) Linear alkylbenzene (LAB)

(b) Branch alkylbenzene (BAB)

Fig. 6. Absorbance spectra of heated alkylbenzene.

加熱時間が進むにつれ、全体的に吸収量が増加した。

空気中には窒素、酸素、二酸化炭素が存在し、この変化はいずれかのものに起因すると考えられる。よって、これらの影響を検討するため、窒素及び酸素雰囲気下にて加熱を行った。なお、二酸化炭素の空气中濃度は 0.03 % であり、他に比べ極めて少ないこと、ならびに化学的に安定であると考えられるため、今回は検討対象から除外した。空気及び窒素、酸素下での加熱結果を Fig.7 に示す。同図は、加熱時間と吸光度変化の関係を示したものである。縦軸のプロットは、空気雰囲気下で加熱したとき、最も吸収変化が顕著であった周波数における加熱試料と新油の吸光度の差を示した。直鎖型では 7.1 THz、分岐鎖型では 7.5 THz の値を使用した。各プロット点に対し多項式近似を適用し、直鎖型を実線、分岐鎖型を破線で示した。

同図の直鎖型と分岐鎖型のどちらにおいても、窒素雰囲気下加熱では、吸光度の変化はほぼ横這いとなった。よって、窒素のテラヘルツ帯の吸収特性に与える影響は小さいと言える。

それに対し、酸素雰囲気下加熱では、スペクトルが大きく変化している事が確認できたため、加熱によるスペクトル変化は酸化によるものと分かった。各プロット点に対し、多項式近似を行った結果、非線形的に変化している事が分かった。また、空気雰囲気下と比較すると変化が速く、酸素濃度によって反応速度が異なった。

次に、Fig.8 に、未加熱（新油状態）のドデカンと酸素雰囲気下で加熱したドデカンの吸光度スペクトルを示す。

未加熱のドデカンは、アルキルベンゼンに比べ、全体的に吸収が小さくなり、15 THz 以上の高周波帯においてもスペクトルを確認できた。また、アルキルベンゼンでピークが現れた 3-10 THz においては、8.6 THz 付近にて弱い吸収があるが、大きな吸収ピークは現れなかった。よって、ドデカンなどの直鎖にベンゼン環が結合したアルキルベンゼンの透過特性は、ベンゼン環の影響が強く現れている事が分かる。

ドデカンに酸素雰囲気下にて加熱を行った結果、加熱時間に従い吸光度が大きくなっている事が分かる。アルキル

Fig. 7. Absorption change by heating time at 7.1 THz (LAB) and 7.5 THz (BAB).

Fig. 8. Absorbance spectra of dodecane heated in oxygen.

Fig. 9. Absorption coefficient spectra of samples simulated oxidation process.

ベンゼンよりも、ベンゼン環を持たないドデカンの吸光度の方が大きく変化する結果となった。

〈4・3〉 酸化模擬試料 Fig.9 に各試料の測定スペクトルの吸収係数を示す。6.73 THz 及び 12 THz 以上の領域で、2-オクタノールの添加量が増えるにつれて吸収が増加している事が分かる。この 2 つの領域における吸収の変化を比較すると、添加量が少ない時は 6.73 THz の吸収の方が大きい、添加量が多くなると 12 THz 以上の吸収の方が大きくなり、吸収の大小関係が逆転する結果となった。また、6 THz 付近の吸収バンドの幅は、徐々に広がる傾向にあることが分かった。

5. 考 察

〈5・1〉 酸化による水素結合の観測 Fig.10 に、Fig.9 の 6.73 THz と 13.5, 14.7 THz (12 THz 以上での任意のピーク) における吸収係数の変化を示す。プロットは実測値を示し、破線は 0.18 vol% のスペクトルからランベルト・ベールの法則により算出した理想的な変化を示す。同法則に従うと、濃度に対して吸収係数は線形的に変化する。13.5 THz および 14.7 THz の値は線形的に、理想変化直線とほぼ同等に変化した。それに対して、6.73 THz は理想変化直線から大きく逸脱し、非線形になっている事が分かる。また、吸収帯の幅が広がっていくことから、6.73 THz で観測される分子振動は隣り合う分子間で弱い相互作用を受けていると考

Fig. 10. Absorption coefficient change at peaks in Fig.9.

Fig. 11. Calculated spectrum of 2-octanol.

えられる。

この分子間の作用を考察するために、分子軌道法を用いて振動解析を行った。Fig.11 に、測定スペクトルと計算した遷移強度スペクトルを示す。(a)測定スペクトルは、添加量 0.18 vol% の 2-オクタノールの結果を示す。なお、元のスペクトルは、ドデカンの吸収も含んでいたため、100 %ドデカンとの差スペクトルをとり、2-オクタノールの吸収分のみをとり出した。また、(b)のスペクトルの計算は、Winmostar⁽⁷⁾で MOPAC⁽⁸⁾⁽⁹⁾を使用して、2-オクタノールの分子 1 個に対して行った。なお、計算は MNDO⁽¹⁰⁾法により行い、温度は 25 度とした。その結果、測定スペクトルとほぼ近い周波数の 6.48 THz に吸収ピークが現れた。

Fig.12(a)に計算に使用した分子モデル、(b)にその 6.48 THz における振動ベクトルを示す。(a)でのモデルの原子の位置と(b)の各ベクトルの位置は対応している。同図において、OH 基の H に最も大きなベクトルが現れた。つまり、測定結果の 6.73 THz におけるピークは、OH の振動に起因する可能性が高い事が分かった。この OH 基は強い極性基であり、隣り合う酸化した分子との水素結合に直接関わっていると考えられる。よって、上で述べた分子間相互作用は水素結合と考えられ、6.73 THz で観測される吸収は、水素結合の進行度を反映していると考えられる。なお、本計算は分子間の相互作用が生じていない理想状態の 100 %の 2-オクタノ

Fig. 12. Molecule model and vibration vector of 2-octanol.

Fig. 13. Absorbance changes of dodecane (Fig. 8).

ールに対して計算したものと等価である。さらに、今回計算を行った領域においては、OH 以外の振動に起因する吸収は非常に小さく、容易に振動の帰属を行うことができたことを付言する。

〈5・2〉 酸化したドデカン及びアルキルベンゼンにおける水素結合の観測 Fig.13 にドデカンの吸光度変化を示す。

Fig.10 と同様に、ドデカンの加熱時間に対する 6.71 THz と 13.7 THz, 14.6 THz での吸光度変化をプロットした。13.7 THz 及び 14.6 THz の変化は、ほぼ線形的に変化していることから、酸化が線形的に進行していると考えられる。他方、6.71 THz では、Fig.10 の 6.73 THz と同様に非線形になった。前節では吸光係数にて扱ったが、吸光度も同様に濃度に対して線形的に変化する。従って、Fig.8 と Fig.9 のスペクトルが似ていることから、ドデカンの 6.71 THz の吸収も OH 基の振動に起因し、水素結合の影響が現れている事が分かる。

Fig. 14. Absorbance changes of alkylbenzene (Fig. 6).

Fig.14 に、直鎖型及び分岐鎖型アルキルベンゼンの酸素雰囲気下加熱によるスペクトル変化を示す。直鎖型は 7.2 THz と 12.2 THz、分岐鎖型は 7.5 と 12.2 THz とした。ここでも 12.2 THz では線形的に変化したのに対して、7 THz 付近のピークは両者共に非線形的に変化した。このことから、アルキルベンゼンにおいても、水素結合が構築されている事を観測出来た。

6. まとめ

テラヘルツ分光を用いて、絶縁油の酸化過程における分子挙動の検討を行った。その結果、以下の事が分かった。

(1) アルキルベンゼンを空気雰囲気下にて加熱し、加速劣化させた試料を測定した結果、7 THz 付近の周波数帯において吸収が大きく増加した。酸素・窒素雰囲気下にて同様に加熱した結果、窒素下では変化が現れなかったことから、同ピークは試料が酸化する事により現れることが分かった。

(2) 新油のアルキルベンゼンのベンゼン環に起因した吸収特性を調べるため、直鎖状の炭化水素であるドデカンの吸収スペクトルを未加熱の状態で測定し、これとの比較を行った。その結果、ドデカンはアルキルベンゼンに比べ、全体的に透過率が高く、大きな吸収ピークを持たない事が分かった。この結果より、アルキルベンゼンではアルキルベンゼンを構成するベンゼン環が吸収特性に極めて大きな影響を与えていると推定される事が分かった。

(3) 2-オクタノールとドデカンを混合した絶縁油の酸化を模擬した試料を測定すると、6.73 THz に特徴的な強い吸収が現れた。分子軌道法によりシミュレーションを行った結果、OH 基の振動に起因する事が分かった。同ピークは 2-オクタノールの濃度を増やしていくに従い、吸収が非線形的に変化した事から、試料中に水素結合が形成され、分子振動が抑制されている可能性が示された。ドデカン及びアルキルベンゼンを酸化させた場合にも、同様の特性が観測出来た。

以上の結果より、この水素結合の進行度を反映する吸収帯は、絶縁油の劣化を調査する上で有用であると考えられる。今後は、本試験の結果をもとに、多種多様な分子構造

を持つ鉱油の酸化劣化や検出感度について検討を進めていきたい。特に、アルキルベンゼンの吸収特性については、水素結合以外にもアルキルベンゼン内のベンゼン環の酸化の影響も考えられる。しかしながら、ベンゼン環の吸収スペクトルについては今後の検討課題としたい。また、これらの検討結果と絶縁油の電気特性との相関についてもさらに調査していきたい。

文 献

- (1) T. Yanari, M. Ikeda, Y. Taniguchi, and Y. Ishioka : "Oil Deterioration of Transformer for Long Term", *T. IEE Japan*, Vol.101-B, No.12, pp.719-726 (1981-12) (in Japanese)
矢成敏行・池田正己・谷口安彦・石岡康昭：「変圧器絶縁油の長期運転劣化の調査結果」，電学論 B，Vol.101，No.12，pp.719-726 (1981-12)
- (2) S. Itahashi, H. Mitsui, and M. Sone : "State of Dissolved Water in Insulating Oil under Electric Field", *T. IEE Japan*, Vol.115-A, No.9, pp.896-902 (1995-9) (in Japanese)
板橋 悟・光井英雄・曾瀬元隆：「電界下における絶縁油中溶存水の挙動」，電学論 A，Vol.115，No.9，pp.896-902 (1995-9)
- (3) M. Tsuchie and T. Miyamoto : "Degradation and Cupric Corrosion caused by Corrosive Sulfur in Insulating Oil", *T. IEE Japan*, Vol.115-B, No.4, pp.388-393 (1995-4) (in Japanese)
土江基夫・宮本晃男：「絶縁油の劣化と硫化腐食」，電学論 B，Vol.115，No.4，pp.388-393 (1995-4)
- (4) "The guideline for refurbishment of electric power transformer", Electric Technology Research Association, Vol.65, No.1 (2009) (in Japanese)
「電力用変圧器改修ガイドライン」，電気協同研究，Vol.65，No.1 (2009)
- (5) T. Takahashi, T. Kurihara, T. Takeda, A. Kumada, S. Matsuoka, and K. Hidaka : "Application of Measurement Technique for Polyethylene with Mechanical Stress/ a Cavity Interface using THz Wave", *IEEJ Trans. FM*, Vol.127, No.10, pp.593-598 (2007-10) (in Japanese)
高橋紹大・栗原隆史・武田敏信・熊田亜紀子・松岡成居・日高邦彦：「テラヘルツ波を用いたポリエチレン内部応力・空隙界面の計測技術への応用」，電学論 A，Vol.127，No.10，pp.593-598 (2007-10)
- (6) N. Nishimura, R. Ogura, S. Matsumoto, M. Mizuno, and K. Fukunaga : "Transmittance Characteristic of Alkylbenzene on Terahertz Band", The 7th International Workshop on High Voltage Engineering 2010, IEE Japan, ED-10-086, SP-10-053 and HV-10-049, pp.121-126 (2010)
- (7) N. Senda : "Development of molecular calculation support system 'Winmostar'", Idemitsu Technical Report, Vol.49, No.1, pp.106-111 (2006) (in Japanese)
千田範夫：「分子計算支援システム Winmostar の開発」，出光技報，Vol.49，No.1，pp.106-111 (2006)
- (8) 平野恒夫・田辺和俊：分子軌道法 MOPAC ガイドブック，海文堂出版 (1991)
- (9) J. J. P. Stewart : MOPAC Manual (Seventh Edition) (1993)
- (10) M. J. S. Dewar and W. Thiel : "Ground states of molecules, 38, The MNDO method. Approximations and parameters", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.99, No.15, pp.4899-4907 (1977)

西 村 延 晃

(学生員) 2009 年 3 月芝浦工業大学工学部電気工学科卒業。同年 4 月同大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻入学，現在に至る。

小 倉 竜 一

(学生員) 2007 年 4 月芝浦工業大学工学部電気工学科入学，現在に至る。

松 本 聡

(上級会員) 1984 年 3 月東京大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程修了。同年 4 月(株)東芝入社。2003 年より九州工業大学客員教授。2007 年より芝浦工業大学工学部教授。工学博士。IEEE Senior Member。

水 野 麻 弥

(正員) 2006 年 3 月理化学研究所在職中に東北大学大学院工学研究科博士課程修了。同年 10 月情報通信研究機構に入所。現在，同機構電磁波計測研究センター研究員。博士(工学)。

福 永 香

(正員) 1993 年に(株)フジクラ在職中に博士号(工学)取得(東京電機大学)。1994 年 NICT(旧郵政省通信総合研究所)入所，現在，電磁波計測研究センター研究マネージャー，IEEE，IIC，エレクトロニクス実装学会，文化財保存修復学会会員。