UDC 537.528: 537.222.24
621.315.615

論 文

49-A 70

液体誘電体におけるイオン移動度と液体の動き (第 II 報)

北海道大学 白 田 昭 司

北海道大学 坂 本 三 郎

1. ま え が き

直流電界における液体誘電体の導電および絶縁破壊機構の解明の一助として、これまで多くの研究者により種々の立場からイオン移動度が測定され、かつ比較検討されてきた。移動度の測定法については、注入電荷源を用いた直接的な Time-of-flight 法、および空間電荷制限伝導特性より直接および間接的に求める方法などがあげられる。電荷源として、たとえばヘキサンでは紫外線照射法⁽¹⁾⁽²⁾、X線照射法⁽³⁾⁽⁴⁾、ルビーレーザー照射法⁽⁵⁾、刃形電極による電界放出法⁽⁶⁾、また変圧器油ではフィラメント加熱による熱電子注入法⁽⁷⁾、低気圧グロー放電によるプラズマ電荷注入法⁽⁸⁾、さらに Au-Al₂O₃-Al 薄膜素子における Tunnel cathode からシクロヘキサンへの電子注入法⁽⁹⁾などが報告されている。

しかしながら、ヘキサンにおける移動度の値については、各研究者間で約一けた程度のばらつきが認められ、測定装置および方法においてもかなりの問題が残されており、必ずしも十分な結果は得られていない。

この原因の一つとして、注入電荷による Ion drag pumping の効果が考えられる。すなわち、イオンが駆動する際に中性分子に運動量を与え、その結果、バルクの液自身の動きが発生し、これが移動度測定に大きな影響を及ぼすものと考えられる。これについては、たとえば Lewis⁽¹⁰⁾、Secker⁽⁶⁾、Filippini⁽¹¹⁾ 氏らは液体の動きを差し引いて真の移動度を求めている。また

一方、電荷担体本性の立場から水分、吸蔵ガスおよびその他の混入不純物の移動度に及ぼす影響も重要な要素の一つと考えられる。これに関連して Minday⁽¹²⁾、Taylor⁽¹³⁾、Belmont⁽¹⁴⁾ 氏はヘキサンにおいて遅速二成分 (10^{-3} , 10^{-4} cm²/V·s) のキャリアの存在を見いだしている。

筆者らは以上の観点から、これまで低電界におけるイオン移動度と液体の動きの関係を中心に、さらにそれらに及ぼす添加物の影響、極性効果と温度特性について種々検討し、その結果の一部はすでに報告したところであるが⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾、ここではその後得られた結果をも含め、現在までに得られている知見をまとめて発表するものである。

まず最初に、実験的に簡便な刃形電極による電荷注入法を用いて各種液体の移動度を求めるにあたり、刃形電極から液体への電荷注入機構と移動度に及ぼす刃形電極材料の影響について再検討した。次にイオン移動度と Charge carrier の関連について考察するために、移動度に及ぼす添加物の影響と極性効果についてあわせ調べ、さらに有極性液体などにおける移動度についても測定し、最後にこれらの結果をもとにして各種液体の真の移動度の推定法について種々検討した。

2. 実験装置および方法

イオン移動度の測定装置および方法についてはすでに詳述してあるので⁽¹⁵⁾、ここでは簡単にふれることとする。第1図に電極系および移動度測定回路を示す。電極系は刃形電極（エミッタ電極と称す。電極材料については第3章〈3・2〉節で述べる）と一対の網電極（それぞれグリットおよびコレクタ電極と称す。黄銅製、網目：11本/cm、直径：1cm）から成る。エミッ

Ion Mobility and Fluid Motion in Dielectric Liquids, Part II.
By S. USUDA, Associate & S. SAKAMOTO, Member (Faculty of Engineering, Hokkaido University).

白田昭司：准員，北海道大学工学部
坂本三郎：正員，北海道大学工学部

第1図 電極およびイオン移動度測定回路

Fig. 1. Schematic arrangement for ion mobility measurement.

第1表 試料液体の定数

Table 1. Constants of liquid dielectrics.

	密度 (g/cm ³) 20°C	粘度 (cp) 20~25°C	誘電率 21°C	抵抗率 (Ω·cm) 21°C
ヘキサン C ₆ H ₁₄	0.66	0.31	1.9	7.1×10^{14}
ベンゼン C ₆ H ₆	0.88	0.65	2.3	3.6×10^{14}
モノクロルベンゼン C ₆ H ₅ Cl	1.11	0.80	6.6	2.0×10^{12}
トリクロルベンゼン C ₆ H ₃ Cl ₃	1.46	1.97	4.2	1.2×10^{12}
ドデシルベンゼン C ₁₂ H ₂₆ C ₆ H ₅	0.86	5	2.3	2.4×10^{14}
変圧器油	0.89	6.4	2.3	1.5×10^{15}
流動パラフィン	0.85	118	2.2	3.4×10^{16}

タ電極としては幅4mmのかみそりの刃を三枚重ねとして使用し、エミッタ電極と網電極間および網-網電極間の間隔をそれぞれ2mm, 5mmとし、約200ccのガラス容器内にセットした。

イオン移動度は、(A)ドリフト電界 E_d を加えつつ、エミッタ電極に正および負のステップ電圧を印加したとき(通常この方法による)、および(B)エミッタ電圧 V_e を加えつつ、グリッド電極に負のステップ電圧を印加したときの過渡電流波形の電流誘起時間 τ (第7図参照)をイオンが網電極間を通過するに要する時間として求めた。なお、ここで移動度測定時に液体の流れ(環流)の影響が考えられるが、電流測定時(msオーダー)には液体の動き(sオーダー)はまだ十分build upされていない。用いた試料液体の各定数を第1表に示す。いずれの液体とも特に前処理は行なわなかった。

3. 実験結果

〈3・1〉 刃形電極における電荷注入機構 以下の実験に先だって、ここでは刃形電極から液体への電荷の注入機構について検討した。これまで、高電界における刃形電極から液体への電荷の注入機構に関しては、電界放出説が有力なものとして Secker 氏ら⁽¹⁸⁾により提案されてきた。すなわち、彼らは刃形-平板電

第2図 変圧器油中の電圧-電流特性 (a) と Fowler-Nordheim プロット (b) の例

Fig. 2. Examples of current-voltage characteristic (a) and Fowler-Nordheim plot (b) in transformer oil.

極構成を用い、ヘキサンにおける電圧(V)-電流(I)特性から、刃先の曲率半径が $500 \text{ \AA}$ 以下の場合に、刃先の電界強度が 10^7 V/cm 程度にもなれば、上述の静特性が Fowler-Nordheim の式に従うようになり、電界放出形の注入機構が支配的になるものとしている⁽¹⁹⁾。筆者らも、上記の観点からほぼ同様の電極構成(刃形電極: ステンレス鋼, 平板電極: 黄銅, 電極間隔: 2mm)で電圧-電流特性を求め、Secker 氏らのものと比較しつつ、ここで使用した刃形電極の電荷注入機構について改めて検討した。

第2図(a)は変圧器油における電圧-電流特性の正負両極性(I_+ , I_-)の片対数表示で、印加電圧 V が5kVまでは I_- が I_+ に比し若干大となっているものの、ほぼ同程度の値であると考えられ、 V が5kV以上になると V の増加とともに I_- と I_+ の差は次第に大となる。ここで、 $V < 5 \text{ kV}$ における $I_- \approx I_+$ を既存の導電電流の寄与によるものとし、 $V > 5 \text{ kV}$ における I_- を上述の導電電流と刃形電極からの注入電流の和に等しいとして、 $\log_{10}[(I_- - I_+)/V^2]$ と V^{-1} の関係を求めれば(b)図となり、比例関係が認められ、Fowler-Nordheim の式にほぼ従うことが見られる。なお、ヘキサンにおいてもほぼ同様の関係が認められた。以上のことより、この測定系の刃形電極における電荷注入機構については、一応電界放出形が有力なものであると推察される。この場合、刃形電極から放出された電子の大部分は直ちに液体分子にトラップされ、負イオンを形成することが一般に認められている⁽⁶⁾。

〈3・2〉 イオン移動度とエミッタ電極材料の関係

刃形電極による電荷注入法を用いて各液体のイオン

第3図 変圧器油のイオン移動度に及ぼすエミッタ電極材料の影響

Fig. 3. Correlation between ion mobility and emitter electrode materials in transformer oil.

移動度を求めるにあたり、刃形電極材料の負イオン移動度に及ぼす影響について調べた。電極材料としては鋼、ステンレス鋼、ニッケル、銅および黄銅を用い、鋼およびステンレス鋼は市販のかみそりの刃を選び、その他は刃先仕上げを顕微鏡的に同程度に工作したものを使用した。試料液体として、ここでは変圧器油を用いた。

第3図は各電極材料における負のイオン移動度 μ_- を注入電圧 $V_i (= V_e - V_d, V_e$: エミッタ電圧, V_d : ドリフト電圧) に対して示したもので、 μ_- はいずれの場合も V_i にはほぼ比例して増えている。鋼の場合の移動度は他の材料に比し大となっていることが認められるが、他の材料の場合は統計的変動 (標準偏差 σ : 1.6) の範囲内ではほぼ一致しているものと考えられる。なお、各電極とも 1~2 日放置しても移動度には変化が認められない。第4図は過渡電流波形(第7図参照)において、エミッタ電圧印加 τ 時間後の電流値 (以

第4図 変圧器油の定常電流に及ぼすエミッタ電極材料の影響

Fig. 4. Correlation between stationary current and emitter electrode materials in transformer oil.

下、定常電流値 I と称す) を V_i に対して示したもので、移動度と同様、鋼の場合は他に比し数倍大となっている。

鋼の場合の移動度の増加は、電流も同様に増えていることから、注入電荷量が増えたためとも考えられ、刃先の曲率半径あるいは電極材料の差異などにより電荷注入能力に若干差のあることが推察される。

〈3.3〉イオン移動度に及ぼす添加物の影響と極性効果

既述のように、移動度の測定値のばらつきを与える原因の一つとして、混入不純物の影響も考慮しなければならない。このことに関連して、Minday 氏ら⁽¹²⁾はヘキサンに水分、酸素および SF_6 ガスを加えることにより、移動度が Free electron による $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ から $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の Slow carrier の値まで低下することを述べ、2種類のキャリアが存在することを提案している。さらに、Taylor 氏⁽¹³⁾は普通の Laboratory grade のヘキサンにおいてすら2種類のキャリアが同時に存在することを示し、そのうち移動度のより速いほう $[(6\sim 8) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$ は Minday 氏らの Slow carrier の値 ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) にはほぼ一致し、遅いほう $[(1\sim 2) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$ は正のキャリアの値に等しいことを述べている。

以上の観点から、移動度と混入不純物との間の関係を探ることは、キャリアの性質および伝導機構を知るうえの重要な手がかりの一つとなると考え、試料として市販の一般ベンゼン (水分: 0.05 重量%) と変圧器油を用い、移動度に及ぼす添加物の影響と極性効果について調べた。

(1) ベンゼンの場合 第5図はエミッタ電極に正および負のステップ電圧 (それぞれ V_i 正および負に対応) を印加したときのベンゼンのみでのイオン移動度を示したもので、 μ_- および μ_+ とともに V_i に比例して増す。また、 μ_- は μ_+ に比し大となり

第5図 ベンゼンにおけるイオン移動度の極性効果
Fig. 5. Polarity effect of ion mobility in benzene.

第6図 ベンゼンのイオン移動度に及ぼすエチルアルコール添加の影響

Fig. 6. Effect of addition of ethyl alcohol to benzene.

顕著な極性効果を示す。負の電圧を印加したときの定常電流値 I_- は正の場合 (I_+) に比し $10^1 \sim 10^2$ 倍程度大きい。なお、Secker 氏⁽¹⁸⁾も同様の測定方法で、ヘキサンにおける定常電流値 I_- が I_+ に比し 10^4 倍も大きいことを述べている。

第6図はベンゼンにエチルアルコールを2% (重量) 添加したときの移動度と極性効果を示したもので、 μ_- については電荷の移動速度の速い成分 [ベンゼンのみときの移動度に相当、第7図(b)] と遅い成分 [(c) 図] の2種類が得られ (特に、後者は前者に比し顕著にしかも再現性よく認められる)、いずれも V_z にほぼ比例して増えている。これについては、すでに大石氏⁽²⁾は1% アルコール添加により移動度の遅い成分を見いだしている。また、(d) 図に示すように2種類の遅速キャリアが同時に存在しているような波形も認められた (ただし、再現性はあまり良くない)。なお、1% 添加の場合は速い成分が観察されるのみであり、

第7図 アルコール添加ベンゼン中の過渡電流の例

Fig. 7. Typical oscillograms of induced current in benzene [(b), (c), (d): when 2% ethyl alcohol is added].

また特級と一級ベンゼンとの間では移動度の顕著な差異は認められなかった。

次に、第6図中破線はアルコールを2% 添加したときの正のイオン移動度 μ_+ を示したもので、 μ_+ は前述 μ_- の遅速二成分のほぼ中間の値をとり、ベンゼンのみときの μ_+ より大となる。また、この場合の正の電流値 I_+ は負の場合の I_- にほぼ等しく、ベンゼンのみときの I_+ より $10^1 \sim 10^2$ 倍程度大きい値となり、アルコール添加の影響の大なることが見られる。なお、電流値 I_- と I_+ とはほぼ等しい。

このように、(イ) ベンゼンにアルコールを添加したときの μ_- がベンゼンのみときの値に比し小となることは、アルコール添加により形成されるとみられる Polaron, あるいは一種のアルコールクラスター (Cluster) 形成によるイオンなどが電気伝導に大きく寄与するためであると考え、(ロ) 正の電圧を印加したときの電流値 I_+ が大となって I_- の値にほぼ等しくなることは、添加物による既存の導電電流の増加を考慮することで説明される。

(2) 変圧器油の場合 第8図は変圧器油における正および負のイオン移動度を示したもので、この場合 μ_- は μ_+ に比し若干大となりわずかな極性効果を示す。定常電流値については実験条件などによってかなり変動が見られるが、エミッタ電極の正および負の場合の値には大きな差は認められない。これについては、たとえば前述のようなベンゼンのみときの正の電流値がアルコール添加により負と同程度の大きさになることなどから、特に前処理を施さない変圧器油の場合は既存の不純物などが正の場合の伝導機構に大きく寄与するためとも考えられる。

<3.4> 各種液体におけるイオン移動度 ここで

第8図 変圧器油におけるイオン移動度の極性効果

Fig. 8. Polarity effect of ion mobility in transformer oil.

第 9 図 各液体のイオン移動度と注入電圧の関係

Fig. 9. Ion mobility vs. injection voltage (V_i) in liquid dielectrics.

第 10 図 各液体の定常電流と注入電圧の関係

Fig. 10. Stationary current vs. injection voltage (V_i) in liquid dielectrics.

は、さらに芳香族炭化水素の各液体について負のイオン移動度を求め、上記の結果と比較した。試料としては、有極性液体としてモノクロロベンゼンおよび 1, 2, 4-トリクロロベンゼンを、さらに比較的粘度および分子量の大なる液体としてドデシルベンゼンを使用した。第 9 図および第 10 図は各液体のイオン移動度および定常電流値を注入電圧に対して示したもので、いずれの場合も V_i の増加とともに増えている。抵抗率が $10^{14} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ と比較的大きい液体(ベンゼン、ドデシルベンゼン、変圧器油)では、移動度は V_i が 4~8 kV の範囲内ではほぼ粘度に従う大小関係になっている。また、電流は V_i が 4~5 kV 付近でほとんど測定できないほど小さく、その点は本実験で測定する移動度の最小値のところに相当する。

一方、抵抗率が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ と低く、しかも誘電率 ϵ_r

が 4~7 と比較的大なる液体(モノクロロベンゼン、トリクロロベンゼン)では印加する V_i の大きさはたかだか 5 kV 程度で、しかもそのときの移動度はベンゼンにほぼ等しい値となっている。また、モノクロロおよびトリクロロベンゼンとも移動度は V_i が 0.5~5.5 kV の範囲内では V_i に対するその変化の割合(傾斜)が若干異なるものの、全体としてほぼ等しい値であると考えられる。すなわち、両液体における移動度の顕著な差異は本測定範囲内においてはほとんど認められない。電流については移動度測定可能な最小の注入電圧(約 0.5~1.5 kV)において零とならず $V_i = 0$ に漸近する傾向を示す。このことから、定常電流にはエミッタ電極からの注入電流にドリフト電界により移動する既存の不純物分子などによる導電電流が若干加算されているものと推察される。

以上、各液体の移動度を注入電圧に対して示してきたが、抵抗率の大小により印加する注入電圧の範囲が大きく異なり、各液体の移動度を簡単に比較することができない。これについては次章で改めて考察を加える。

4. 考察(真の移動度の推定)

刃形電極-網電極系を用いてイオン移動度を求めるとき、 μ が V_i とともに大なること、および液体の抵抗率の違いにより印加する注入電圧の範囲が異なること、すなわち移動度測定範囲が異なることなどから、各液体の移動度の直接的な比較ならびに真の移動度の値についての推定が困難なものとなる。そこで、ここでは各液体の移動度の比較を真の移動度の推定という立場から改めて検討した。以下、その推定法を述べる。

(4.1) 零電流点法

(1) a 法* イオン移動度が注入電圧とともに増える原因として、注入電圧の大小に応じ注入電荷がある初速度をもってドリフト空間に入り込む影響が考えられる。すなわち、注入電圧の増加とともに注入電荷量ならびに注入電荷に与えられる運動量が増し、その結果として注入電荷はかなりの初速をもつようになり、そのためドリフト空間における駆動速度が見かけ上大きくなるものと考えられる。従って、それらの影響が最小であるような注入電圧、すなわち注入電流がほぼ零である点を外そうして、その点における移動度を注入電圧の影響の最も少ない値として求めることができる。(これについては第 9 図および第 10 図参照)

*: この命名は便宜上つけたもので、特に意味はない。以下、b, c, d 法についても同様である。

第 2 表 各液体の移動度の推定値
(零電流点法)

Table 2. Estimated values of true mobility from apparent one in liquid dielectrics (zero-current method).

	注入電圧 (kV) (critical injection voltage)	移動度 $\mu (\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$		
		(a) の方法		(b) の方法
		μ_i	$\mu_i - \mu_l$	μ_i
ヘキサン ⁽¹⁵⁾	3	10~14	7~11	—
ベンゼン	4	20	17	—
モノクロルベンゼン	1.25~1.5	6	—	5
トリクロルベンゼン	0.5	4	—	4
ドデシルベンゼン	5.25~5.5	12	—	10
変圧器油	5	7~8	6~7	—
流動パラフィン ⁽¹⁵⁾	3	0.6~1.2	—	—

さらに、この値はあくまでエミッタ電極からの注入電流零に対応させたもので、はじめから存在しているドリフト電界による液体の動きの分を考慮していない。従って、真の移動度としては上述の値より更にこの液体の動きに相当した分を差し引く必要がある。ドリフト電界による網電極間の流速 v_l をレーザ・ドプラ法で求め、この v_l より算定した移動度 ($\mu_l = v_l/E_d$) として、ヘキサン、ベンゼン、変圧器油でそれぞれ 3.3×10^{-4} 、 3.0×10^{-4} 、 $0.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の値を得ている⁽¹⁷⁾。この方法で求めた各液体の移動度を第 2 表(a法)に示す。ただし、有極性液体、ドデシルベンゼンおよび流動パラフィンについては μ_l を考慮しないそのままの値を示した。

(2) b法 Secker 氏ら⁽⁶⁾は各ドリフト電界に対応した注入電圧対移動度の関係を直線とみなし、その各直線を外そうして、一点に交わる値をもって注入電圧のドリフト空間に及ぼす初速の影響の最も少ない移動度の値と想定し、かつ電流零の点に対応するもの

第 11 図 トリクロルベンゼンのイオン移動度と注入電圧の関係

Fig. 11. Ion mobility vs. injection voltage (V_i) in trichlorobenzene.

第 12 図 $E_d=0$ におけるベンゼンと変圧器油中の過渡電流の例

Fig. 12. Typical oscillograms of induced current in benzene (a) and transformer oil (b) under $E_d=0$.

として真の移動度を推定している。筆者らも同法で二、三の液体について移動度を求めてみた。第 11 図はトリクロルベンゼンの場合の一例で、他の液体についてもほぼ同様に求めてみた。このようにして得られた各液体の移動度の推定値を第 2 表(b法)に示す。なお、ここで得た値についても上記 μ_l を当然考慮しなければならない。

〈4・2〉 零流速点法 上述のように、見かけ上移動度の値を大きくしている原因の一つとして、注入電圧によるドリフト空間への初速の影響について考えた。そこで、ドリフト電界零の状態において、注入電圧のドリフト空間に及ぼす影響について調べた。

第 12 図 (a), (b) はそれぞれベンゼンおよび変圧器油の $E_d=0$ としたときの過渡電流波形の一例で、低粘度の液体であるベンゼンではドリフト電界を印加したときとほぼ同様の電流波形が得られ、注入電圧による初速の影響が大きくドリフト空間内に及ぶものと考えられる。ここで、図の τ_0 が注入電圧による初速度 v_0 に対応するものと考えられる。なお、ヘキサン、モノクロおよびトリクロルベンゼンにおいてもほぼ同様の波形が観測された。一方、比較的粘度の高い変圧器油では、(b)図に示すように注入電圧による初速の影響が流体力学的な抵抗により大きく抑制され、その効果が十分コレクタ電極にまで及び得なかったものと考えられる。この傾向はほとんど同粘度のドデシルベンゼンについても同様である。

ここで、Secker 氏ら⁽⁶⁾は初速 v_0 に寄与するものとしてはじめから存在している液体の動きを考え、これがイオンの動きより先行しているという立場をとって、見かけの移動度から流速の寄与を差し引いて真の移動度を求めている。一方、筆者らの場合は、はじめから初速 v_0 をもった注入電荷が液体分子に運動量を与える結果、バルク自身の動きが発生するとしており、 v_0 を誘発する原因として、Secker 氏らのような液体の動きの効果は考えていない。なお、初速 v_0 で注入されたイオンはドリフト空間で速度を減じるが、その

第 13 図 各液体のイオン駆動速度とドリフト電界の関係 (c 法)

Fig. 13. Relation between ion drift velocity and drift field in liquid dielectrics (method c).

ために v_0 が大きく減少することはない。これについては以下に述べる $v_d = v_0 + \mu E_d$ が直線であることなどから明らかである。

以上の結果をもとにして、次に初速の影響を除いた真の移動度の推定法について述べる。いま、初速の影響を考慮したときの注入電荷のドリフト速度を $v_d = v_0 + \mu E_d$ (v_0 : 初速度, μ : 移動度, E_d : ドリフト電界) とすれば、真の移動度は $\mu = (v_d - v_0)/E_d$ で与えられる。そこで、次の (c), (d) 二法により各液体のドリフト速度 v_d を電界 E_d に対して求めた。

(1) c 法 第 13 図は (A) 法 (一定の E_d 印加中に V_i を急に加える) で注入電圧を一定にして求めた v_d と E_d の関係の一例で、これを直線とみなし、 $v_d = v_0 + \mu E_d$ として求めた各液体の μ の値を第 3 表 (c 法) に示す。また v_0 の値については、例えばヘキサン、変圧器油、流動パラフィンではそれぞれ 10.5, 6, 0.5 cm/s を得る。なお、傾斜 μ が注入電

第 3 表 各液体の移動度の推定値 (零流速点法)

Table 3. Estimated values of mobility in liquid dielectrics (zero-fluid-velocity method).

	移動度 $\mu (\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	
	(c) の方法	(d) の方法
ヘキサン	10	—
ベンゼン	6	—
モノクロルベンゼン	5	—
ドデシルベンゼン	15	13
変圧器油	8	7
流動パラフィン	1	1.5

第 14 図 各液体のイオン駆動速度とドリフト電界の関係 (d 法)

Fig. 14. Relation between ion drift velocity and drift field in liquid dielectrics (method d).

圧にかかわらずほぼ一定であることはあらかじめ確かめられている。ただし、 v_0 は注入電圧の大小に応じて変化する。

(2) d 法 第 14 図は比較的粘度の大きい液体につき、(B) 法 (一定の V_i 印加中に E_d を急に加える) で求めた同様の関係で、いずれの液体とも $v_d = \mu E_d$ の関係に従って v_d は E_d にほぼ比例して増すことが認められる。すなわち、これははじめから初速のない状態で求めた結果と等価であると考えられる。一方、ヘキサンあるいはベンゼンのような低粘度の液体では、エミッタ電圧を印加している時点で v_0 に起因するものと見られるイオン流がグリッド電極を通過して相当量流れ込み、十分満足すべき電流波形を得ることができない。ここで得られた μ の推定値を第 3 表 (d 法) に示す。(c), (d) いずれの推定値ともドデシルベンゼン、変圧器油、流動パラフィンについてはばらつきの範囲内で良い一致を示す。

以上、零電流点法 (第 2 表) および零流速点法 (第 3 表) を中心に、本実験で考えられる見かけの移動度に及ぼす影響を考慮しつつ、真の移動度の推定法について検討した。上記二法で求めた推定値はばらつきの範囲内で一致しており、ほぼ妥当な値を得ていると考える。なお、ベンゼンのみが異なった値を示すが、これについては検討中である。

5. むすび

各種液体のイオン移動度を種々の条件のもとで求め、さらにその結果をもとにして、移動度を見かけ大きくしている原因を考慮しつつ、低電界における真の移動度の推定法について検討した。以下に得られた結果を要約して示す。

(1) この研究に使用されている刃形電極による電荷注入機構について調べ、電界放出形であることを再確認した。

(2) イオン移動度および定常電流値に及ぼすエミッタ電極材料の影響について調べた。本実験の場合、ステンレス鋼、ニッケル、銅および黄銅はほとんど同じ値を示すが、鋼のみが他と異なり大きい値を示した。その原因は不明である。

(3) ベンゼンにエチルアルコールを2%も添加すると移動度に遅速二成分が認められる。なお、二成分の移動度のうち、不純物の存在により生ずる遅い成分はポーラロン、クラスタなどによるもので、これも一つの移動度ではあるが、真の移動度としては速いものを対象とし、これを液体の本質的なものと考えたい。

(4) エミッタ電極に正の電圧を印加したとき、負と全く同様の電流波形が観測される。ベンゼン、変圧器油いずれの場合も μ_- は μ_+ に比し大であるが、特にベンゼンの場合は顕著な極性効果が認められる。

(5) 定常電流値についても移動度と同様 $I_- > I_+$ となるが、ベンゼンにアルコールを添加したときの I_+ はベンゼンのみのときの I_+ に比して著しく大となり、ほぼ I_- に等しい値となる。

(6) 以上得られた実験事実をもとに、移動度を見かけ上大きくしている原因の一つとして、注入電荷のもつ初速度の影響を考え、これを考慮しつつ、ここで提案した真の移動度の推定法（零電流点法、零流速点法）で値を算定すれば、推定値間で多少のばらつきはあるものの、ほぼ妥当な値を求めることができたと考えている。この結果は、さらにこの種の研究を推進する場合のデータの比較、添加不純物〔ヨウ素 (I_2), N_2 ガス, SF_6 ガスなど〕の影響などの研究に寄与するも

のと考えられ、引き続きこれらを中心として研究を進めている。

最後に、本研究に対して有益なご討論、ご意見をいただいた本学 田頭教授および北海道工業大学 佐藤孝助教授に感謝するとともに、実験に際しご援助をいただいた金子、沢田両氏にお礼申し上げる。なお、本研究の一部は文部省科学研究費の援助によって行われたことを付記して感謝の意を表す。

(昭和49年5月11日受付)

文 献

- (1) O. H. LeBlanc: J. Chem. Phys. **30**, 1443 (1959)
- (2) P. Chong & Y. Inuishi: Technol. Repts Osaka Univ. **10**, 545 (1960)
- (3) J. Terlecki: Nature **194**, 172 (1962)
- (4) O. Gzowski: *ibid.* **194**, 173 (1962)
- (5) 佐藤(孝)・金子・坂本: 昭 44 電気四学会北海道支部連大 26
- (6) V. Essex & P. E. Secker: J. Phys. D **1**, 63 (1968)
- (7) T. Sato, S. Nagao & Y. Toriyama: Brit. J. Appl. Phys. **7**, 297 (1956)
- (8) 佐藤(淳): 岩大工研報 **14**, 67
- (9) M. Silver & D. G. Onn: J. Appl. Phys. **40**, 2222 (1969)
- (10) E. Gray & T. T. Lewis: J. Phys. D **2**, 93 (1969)
- (11) Jean-César Filippini, et al.: C. R. Acad. Sc. Paris, t **269**, 167 (1969-7)
- (12) R. M. Minday, L. D. Schmidt & H. T. Davies: J. Chem. Phys. **54**, 3112 (1971)
- (13) R. J. Taylor: J. Phys. D **5**, 1855 (1972)
- (14) M. R. Belmont & P. E. Secker: *ibid.* **5**, 2212 (1972)
- (15) 佐藤・坂本: 電気学会論文誌 **93-A**, 63 (昭 48-2)
- (16) 白田・佐藤・坂本: 電気学会放電絶縁材料 合同研究会資料 ED-73-2, IM-73-2 (昭 48)
- (17) 坂本・白田: 昭 48 電気四学会連大 No. 79
- (18) G. Coe, J. F. Hughes & P. E. Secker: Brit. J. Appl. Phys. **17**, 885 (1966)
- (19) P. E. Secker & K. Aplim: IEE Conf. Dielectric materials, Measurement & Application p. 129 (1970)