

## 論 文

## 金属-絶縁性液体界面の電気二重層構造と導電率

下川博文\*, 大橋朝夫\*, 上田実\*

(1979年6月25日受理)

## Structure of the Electrical Double Layer at Metal-Dielectric Liquid Interface and Conductivity of Dielectric Liquids

H. SHIMOKAWA\*, A. OHASHI\* and M. UEDA\*

(Received June 25, 1979)

In order to estimate the characteristic length (Debye length) of the injected charge distribution due to the metal-dielectric liquid contact from the gap length dependence of the conduction current, a new method has been developed. The conduction current in dielectric liquids has been measured in the range of gap length of several  $\mu\text{m}$  to 200  $\mu\text{m}$  and time lapse of  $10^{-5}$  second to  $10^{-3}$  second. The charge distribution at thermal equilibrium was calculated assuming the Boltzmann's distribution law. By considering the fact that the conduction current just after the application of DC voltage is proportional to the amount of total injected charge, the expression for the gap length dependence on the conduction current was obtained, and from this dependency the estimation method of Debye length was performed. For silicone liquid, Debye length estimated by this method is 9  $\mu\text{m}$  at 120°C.

## 1. まえがき

絶縁性液体をパイプ輸送する場合、液体が帶電することはよく知られており流動帶電と呼ばれている。この流動帶電の基礎となるものは接触帶電である。金属と液体が接触すると、両者の間の電気化学ポテンシャルの違いにより界面に電気二重層が形成されるといわれている<sup>1)</sup>が、この電気二重層にはイオン性のものと電子性のものが考えられる。弱電解質溶液と金属の接触を考えると、金属表面にイオンが吸着すると金属は帶電し、同時に電気的中性を保つために溶液側にこれと当量の対イオンが界面近傍に集まり同符号イオンは界面から遠ざかるうとする。この場合の溶液中の電荷分布はポアソンの式とボルツマン分布則を使って Debye-Hückel らによって解析されている<sup>2)</sup>。一方、よく純化されて液体内に偶存するイオンが非常に少ない絶縁性液体では、接触により液体中に電子または正孔が注入される<sup>3)</sup>。電子の場合を考えると注入電子は液体中にトラップされ、同時に金属は正に帶電し電気二重層を形成していると考えられる。こ

の接触注入電荷は絶縁性液体の電気的特性に大きな影響を及ぼすと考えられるが、まだ不明な点が多い。

現在、絶縁性液体に対して界面静電気現象を解析する際に Debye-Hückel の理論が適用されている。しかし、Debye-Hückel の理論が絶縁性液体に対して有効なものかどうかは不明である<sup>3)</sup>。絶縁性液体と金属間の接触電位差が測定された例があり<sup>4)</sup>、界面に電気二重層が存在することは確かだと考えられるが、その分布に関する情報を得るために測定手段が不足していると思われる。Debye-Hückel によって求められた二重層の厚さ（デバイ長） $\lambda$ は

$$\lambda = (\epsilon kT / 2ne^2)^{1/2} \quad (1)$$

で与えられる。ここで  $\epsilon$  は液体の誘電率、 $T$  は絶対温度、 $k$  はボルツマン定数、 $e$  は電子の電荷量、 $n$  は界面から遠く離れた点におけるイオン密度である。Klinkenberg はこの厚さの式をさらにアインシュタインの関係式  $\mu/D = e/kT$ 、および液体の導電率  $\sigma = 2ne\mu$  の関係を用いて

$$\lambda = (\epsilon D / \sigma)^{1/2} = (\epsilon kT \mu / e\sigma)^{1/2} \quad (2)$$

と変形している<sup>5)</sup>。ここで  $\mu$  はイオン移動度、 $D$  は液体分子の拡散定数である。従来、デバイ長  $\lambda$  は液体の  $\sigma$  と  $D$  あるいは  $\mu$  の測定値を使って (2) 式から算出されている。しかし、導電率  $\sigma$  は直流電圧印加後、長い時間にわたって減少し、どの時点の値を採用すればよいのか問

\* 名古屋大学工学部電気系教室 (464 名古屋市千種区不老町)

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan

題となる。導電率測定には無限大時間法 (infinite time method) とゼロ時間法 (zerotime method) が提案されているが<sup>6,7)</sup>、イオンデプレッション (ion-depletion) の影響が除かれるとして現在ゼロ時間法が多く採用されている。しかし、ゼロ時間に外挿したとき導電率が無限大になってしまふという報告もある<sup>8,9)</sup>。

以上の観点に立って、本報告では絶縁性液体の導電率と界面電気二重層の関係について考察した。すなわち、純粋な絶縁性液体の場合についてその導電電流の測定から接触注入による電子性の電気二重層の電荷の分布に関する情報を得ることを試みた。 $\mu\text{m}$  程度のギャップ長をもつ電極を用いて、 $\mu\text{s}$  から  $\text{ms}$  程度の時間領域の導電電流のギャップ長依存性を測定することによりそれが可能になった。

## 2. 実験方法

用いた電極は著者らが微小ギャップ蒸着電極と呼んでいるもので、2枚のスライドガラスに金属を真空蒸着したあと重ね合わせて平行平板コンデンサを構成している<sup>10)</sup>。導電電流の時間特性の測定の際には電極面積は  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  のものを用い、テストセルホールダは以前報告したものと同じものを用いた<sup>10)</sup>。ギャップ長依存性の測定の際には電極面積は  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  のものを用いた。これは短ギャップ (数  $\mu\text{m}$ ) から長ギャップ ( $200 \mu\text{m}$ ) までを一定電界で測定を行なうために、電流検出のうえから電極面積を大きくする必要があったからである。電極間にギャップを持たせるためのスペーサを金属を真空蒸着することにより作った場合には最大  $10 \mu\text{m}$  程度のギャップ長が得られるが、さらに長ギャップを必要とするときには  $15 \mu\text{m}$  の厚さのアルミニウム箔または  $50 \mu\text{m}$  の厚さの銅箔をスペーサとして用いた。ギャップ長依存性を測定する際には2枚のスライドガラスからなるテストセルは図1に示すテストセルホールダに装着する。そして2枚のスライドガラスが測定中にずれることのないようにつまみBとCで固定する。電極間のギャップ長はスペーサとして用いたアルミニウム箔または銅箔の枚数を変えることと、つまみAにより圧力を加えることにより調整する。この方法により数  $\mu\text{m}$  から  $200 \mu\text{m}$  の範囲でギャップ長を連続的に調整することができる。

ギャップ長は電極の幾何学的静電容量を測定することにより算出した。ギャップ長に比べて電極の形状が非常に大きいのでエッジ効果は無視することができる。また、以前報告したようにリード線を含む電極系の漂遊容量は幾何学的静電容量に比べて小さく無視することができる<sup>10)</sup>。電極材料は Al, Cr, Ni, Au 等を用いた。用いた試料は信越化学製のシリコーン油 (poly-dimethyl siloxane) である。シリコーン油は化学的に安定であることのほかに、分子量の広い範囲にわたり液体として存在するので液体絶縁物の絶縁性能に関する研究には都合のよい試料である。シリコーン油は  $2 \sim 3$  時間、  $10^{-2}$  Torr の脱ガスにより水分含有量が  $10 \text{ ppm}$  程度の値となる。導電電流には水分の効果が認められた。たとえば水分含有量が  $160 \text{ ppm}$  の試料では  $10 \text{ ppm}$  の試料に比べて3倍ほど電流値が大きい (動粘性係数  $10 \text{ cSt}$  のシリコーン油の場合)。この報告では水分含有量が  $10 \text{ ppm}$  程度の小さい場合について述べる。水分の効果については他の機会に報告する。

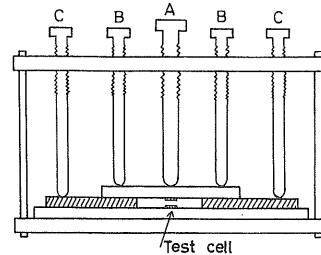


図1 テストセルホールダ

Fig. 1 Test cell holder.

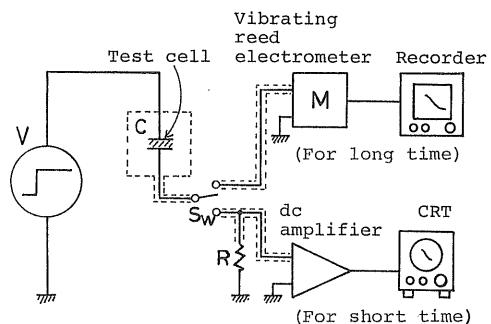
図2 測定系 ( $R=1 \sim 100 \text{ k}\Omega$ )

Fig. 2 Schematic diagram of measuring apparatus.

xane) である。シリコーン油は化学的に安定であることのほかに、分子量の広い範囲にわたり液体として存在するので液体絶縁物の絶縁性能に関する研究には都合のよい試料である。シリコーン油は  $2 \sim 3$  時間、  $10^{-2}$  Torr の脱ガスにより水分含有量が  $10 \text{ ppm}$  程度の値となる。導電電流には水分の効果が認められた。たとえば水分含有量が  $160 \text{ ppm}$  の試料では  $10 \text{ ppm}$  の試料に比べて3倍ほど電流値が大きい (動粘性係数  $10 \text{ cSt}$  のシリコーン油の場合)。この報告では水分含有量が  $10 \text{ ppm}$  程度の小さい場合について述べる。水分の効果については他の機会に報告する。

導電電流の測定回路を図2に示す。導電電流は  $1 \text{ s}$  以上の長時間側では振動容量型電位計とレコーダにより記録し、 $1 \text{ s}$  以下の短時間側は高速直流アンプとシンクロスコープにより記録した。短時間側での測定においては回路の時定数 ( $CR$ ) は  $10^{-7} \text{ s}$  程度の値であるが、 $10^{-5} \text{ s}$  以上の時間領域で導電電流を測定しているので、回路の充電電流は導電電流に比べて無視することができると思われる。直流アンプは市販の高速用 OP アンプにより製作したが、その入力インピーダンスは数百  $\text{M}\Omega$  であり最小の電流検出感度は約  $10^{-9} \text{ A}$  である。長時間側で

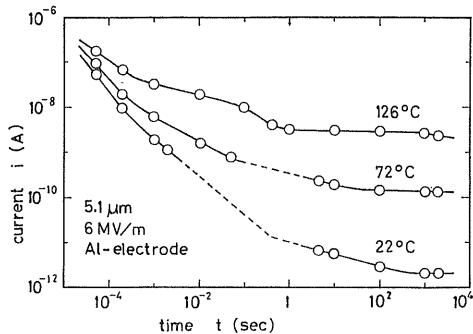


図 3 導電電流の時間特性

Fig. 3 Time dependence of the conduction currents.

は電池の電圧をリレーにより印加し、短時間側ではパルス発生器により印加した。パルス発生器の出力の立上り時間は約  $2 \times 10^{-6}$  s であり  $10^{-5}$  s 以上の時間領域の測定に対しては十分小さいと考えられる。なお、測定ごとに放電電流が導電電流に比べて十分小さくなるまで電極間を短絡した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 導電電流の時間特性

図 3 は導電電流の時間特性の一例を両対数グラフでプロットしたものである。試料は 10 cSt (25°C) のシリコーン油で 2 時間以上脱ガスをしたのち、乾燥空気中で測定を行なった。印加電界は 6 MV/m で比較的大きい。短時間側では電流検出感度に制限されるために低電界での測定は困難である。図からわかるように導電電流は広い時間範囲にわたって減衰する。たとえば導電率に換算すると室温 (22°C) において  $10^{-4}$  s では  $\sigma = 1.04 \times 10^{-9}$  S/m であり、平衡漏れ電流 ( $10^3$  s 以上) の値  $8.3 \times 10^{-4}$  S/m より 4 枠以上大きい。著者らは以前にシリコーン油の導電電流の時間特性は大きく分けて短時間側と長時間側の二つの領域に分けることができるこことを報告した<sup>8,9)</sup>。そして短時間側の伝導機構は接触注入された電子の伝導であり、長時間側ではショットキー放出が支配的であることを示した。本論文に関係がある短時間側の導電電流の特性について以下に要約する。

- (1) 導電電流の時間特性は  $i \propto t^{-n}$  ( $0 < n < 1$ ) で表わされ、 $n$  は高温になるほど小さくなるが電界 (0.5~50 MV/m) には依存しない。
- (2) 伝導の見かけの活性化エネルギーは電圧印加直後は非常に小さく時間の経過とともに大きくなる。
- (3) 電流は電極金属には依存しない。
- (4) 50 MV/m の電界までオーム則が成り立つ。

(5) 充電電流と放電電流は一致する (線形性が成り立つ)。

(6) ギャップ長が増えると電流も増加する (バルク制限)。

(7) 以上のことから判断すると伝導機構は接触注入された電子のホッピング伝導であると考えられる。そして電流の減衰は接触注入された電荷の電極へのスイープアウトが原因であると考えられる。

著者らは実験的に工夫することにより、図 3 のような時間特性を有する導電電流から接触注入電荷の分布に関する情報を得ようと試みた。

#### 3.2 導電電流のギャップ長依存性

平行平板電極間に電圧を印加していない状態で長く放置すると、金属-液体界面の接触注入電荷の分布は熱平衡状態にあると考えられる。この状態の電荷の分布に関する情報を電圧を印加したあとに観測される導電電流から得るには二つの実験条件を満たす必要があると思われる。一つはできるだけ電圧印加直後の電流を測定する必要があることである。これは電圧印加直後の導電電流は全注入電荷量に依存していると考えられるからである。もう一つは注入電荷の分布の特性長と同じオーダーのギャップ長をもつ電極を用いて導電電流のギャップ長依存性を測定する必要があることである。これは全注入電荷量はギャップ長に依存すると考えられるからである。

図 4 はシリコーン油 (10 cSt) を用いたときの温度 120°C における導電電流のギャップ長依存性を時間をペラメータとして示したものである。測定は乾燥空気中で行なった。図からわかるように導電電流はギャップ長が大きくなるにつれて増大し、 $100 \mu\text{m}$  以上になるとギャ

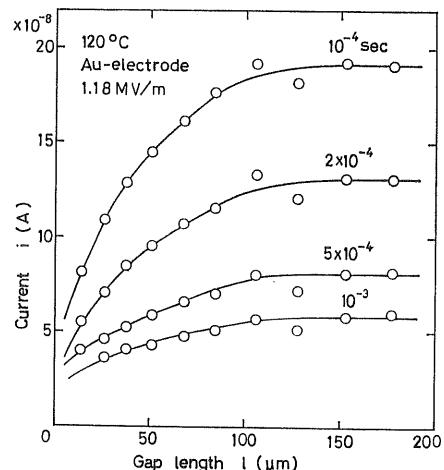


図 4 ギャップ長依存性 (時間パラメータ)

Fig. 4 Dependence of the conduction currents on the gap length at different time.

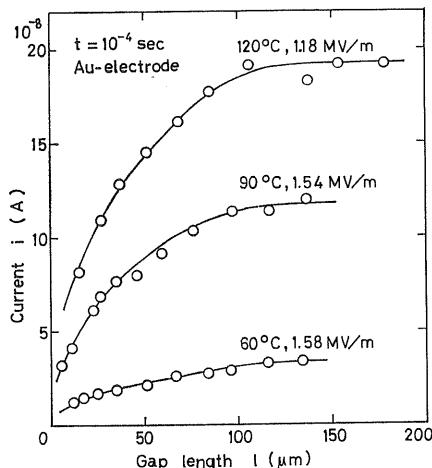


図 5 ギャップ長依存性(温度パラメータ)

Fig. 5 Dependence of the conduction currents on the gap length at different temperature.

ップ長に依存しなくなる。この傾向は  $10^{-4}$  s から  $10^{-3}$  s の時間領域で同様に認められる。図 5 は  $t=10^{-4}$  s における導電電流のギャップ長依存性を温度をパラメータとして示したものである。ギャップ長が大きくなると電流が飽和する傾向は各温度で認められる。動粘性係数 1 cSt と 100 cSt のシリコーン油の場合にも同様な結果が得られ本質的な違いは見られなかった。ここで得られた導電電流のギャップ長依存性は接触注入電荷の分布に関する情報を含んでいると思われる。次に、得られたギャップ長依存性から注入電荷の分布の特性長を求める方法について述べる。

#### 4. 特性長(デバイ長)の計算

##### 4.1 金属-液体-金属系の接触注入電荷分布

解析が複雑になるのを避けるために、もっとも簡単な場合について接触注入電荷の分布を求める。計算により得られた結果は実験により求まった結果を正確には説明できないであろうが、測定結果がもつ意味を与えてくれると思われる。

次のことを仮定する。

- (1) 電極系は平行平板として1次元モデルで考える。
- (2) 電子は液体中に注入される(正孔の注入は十分小さいとして考えない)。
- (3) 注入電荷の分布は左右対称とする。
- (4) ボルツマン分布則が成立立つ。
- (5) 金属-液体界面における電子の密度はギャップ長に依存しない。
- (6) 電極表面の表面準位は考えない。

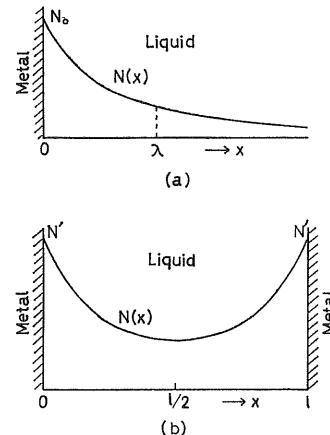


図 6 注入電子密度分布

Fig. 6 Injected electron density distribution.  
(a) For large gap length, (b) For small gap length.

(7) 液体は十分純粋であるとして偶存イオンは考えない。

ここで仮定(5)はギャップ長がデバイ長以下になると成立しがたくなると考えられるが、デバイ長以上のギャップ長ではほぼ成立しているとしてよい。これについては後で少し言及する。

まずギャップ長が十分大きい場合を考える(図 6(a))。外部から電極間に電圧が加わっていないとき、熱平衡状態下において金属と液体の接触により注入された電子の密度  $N(x)$  は次式のように表わされる<sup>11)</sup>。

$$N(x) = N_0 \{ \lambda / (x + \lambda) \}^2 \quad (3)$$

ここで  $N_0$  は界面 ( $x=0$ ) における電子の密度である。 $\lambda$  は次式で与えられる。

$$\lambda = (\epsilon kT / 2e^2 N_0)^{1/2} \quad (4)$$

(4) 式はこの場合の特性長であるが、(4) 式中の  $N_0$  は(1)式中の  $n$  と少し異なる。(4) 式の場合、電極前面における電子の密度を基準にしている。この場合に改めて  $\lambda$  をデバイ長と呼ぶ。次にギャップ長がデバイ長に比べられるほど小さくなると図 6(b)のような電荷の分布になることが予想される。この場合の  $N(x)$  はもはや(3)式では表わすことができない。そこで次にこの場合についての電荷の分布を求める。点  $x$  の電子の密度  $N(x)$ 、およびポテンシャル  $V(x)$  の満足すべき関係式は以下のボルツマン分布則、およびボアソンの式である。

$$N(x) = N' \exp \{ eV(x) / kT \} \quad (5)$$

$$d^2 V(x) / dx^2 = - (e/\epsilon) N(x) \quad (6)$$

ここで  $N'$  は界面における電子の密度である。両電極間の相互作用のために一般に  $N'$  は  $N_0$  に等しくなくギャ

ップ長の関数と考えられるが、仮定(5)より  $N' \approx N_0$  とする。(5), (6)式より  $V(x)$  を求める微分方程式は、

$$d^2V(x)/dx^2 = (e/\varepsilon) N_0 \exp\{eV(x)/kT\} \quad (7)$$

となる。(7)式を次の境界条件のもとに解く。

$$\left. \begin{array}{l} x=0 : V(x)=0 \\ x=l/2 : dV(x)/dx=0 \end{array} \right\} \quad (8)$$

ここで  $l$  は電極間のギャップ長である。解は次式となる。

$$V(x) = -\frac{1}{B} \ln \left\{ C \sec^2 \left[ \sqrt{\frac{ABC}{2}} \left( x - \frac{l}{2} \right) \right] \right\} \quad (9)$$

$$\frac{N(x)}{N_0} = C \sec^2 \left[ \sqrt{\frac{ABC}{2}} \left( x - \frac{l}{2} \right) \right] \quad (10)$$

ここで  $A$ ,  $B$  および  $C$  は次式で与えられる。

$$\left. \begin{array}{l} A = eN_0/\varepsilon \\ B = e/kT \end{array} \right\} \quad (11)$$

$$C = \cos^2 \sqrt{(ABC/8)} l \quad (12)$$

(12)式において  $C$  は両辺にはいっている。この式は  $C$  に関して陽関数の形では書けない。図7は  $e/kT$  で規格化した(9)式の  $V(x)$  を  $N_0$  をパラメータとして示したものである。図8は(10)式の  $N(x)$  を  $N_0$  で規格化して示したものである。ここで、 $N_0 = M \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $T = 350 \text{ K}$ ,  $l = 200 \mu\text{m}$ , 液体の比誘電率 = 2.5とした。図7, 8は電極系の左半分の様子を示している。図8より  $N_0$  が大きくなるほど電荷は界面に局在する傾向があることがわかる。

#### 4.2 デバイ長

単位面積当りの注入電子の総量  $Q(l)$  は

$$\begin{aligned} Q(l) &= 2 \int_0^{l/2} N(x) dx \\ &= N_0 \sqrt{(8/AB)} \sin \sqrt{(ABC/8)} l \end{aligned} \quad (13)$$

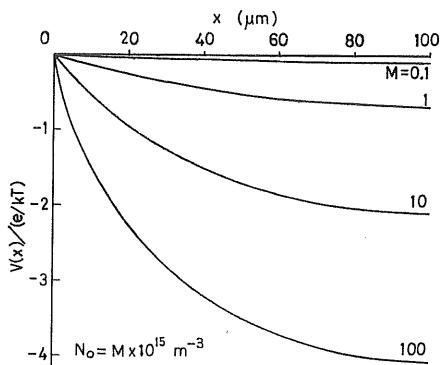


図7 ポテンシャル分布  $V(x)$

Fig. 7 Potential distribution.

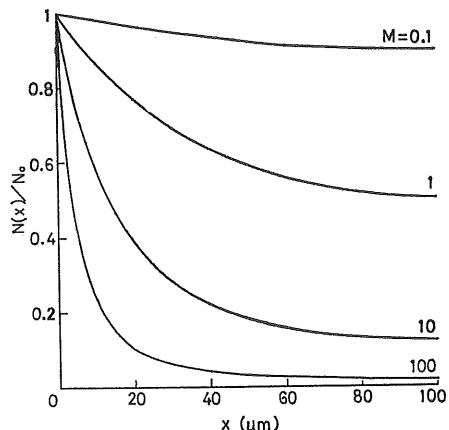


図8  $N(x)$  の  $N_0$  依存性

Fig. 8 Relation between  $N(x)$  and  $N_0$ .

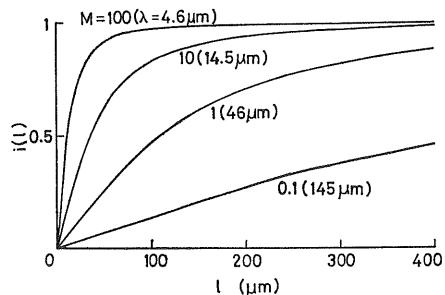


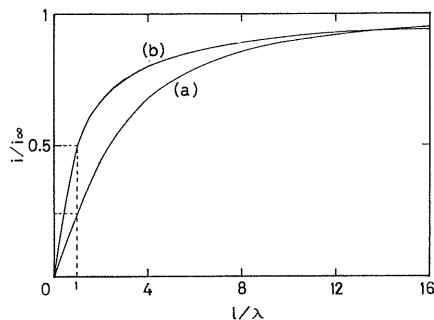
図9  $i(l)$  の  $l$  依存性

Fig. 9 Relation between  $i(l)$  and  $l$ .

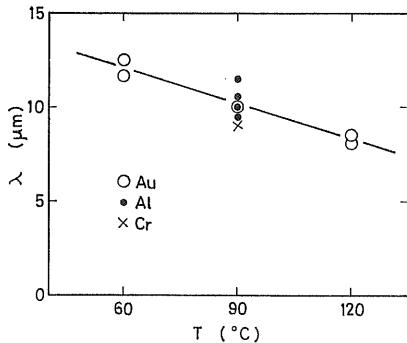
で与えられる。 $Q(l)$  はギャップ長に依存する。接触注入された電子は液体中の液体分子あるいは不純物により種々の深さにトラップされていると考えられる。電圧印加後のある時間における電流はあるトラップの深さに対応すると考えられる<sup>9)</sup>ので、ある時点での電流の大きさは対応する深さにトラップされている電子の数に比例する。ゆえに電圧印加直後の電流は注入電子の総量に比例すると考えられる。よって電流のギャップ長依存性は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} i(l) &\propto Q(l) \\ &\propto \sin \sqrt{(ABC/8)} l \end{aligned} \quad (14)$$

(12)式から  $C$  が  $l$  に依存するので(14)式の  $i(l)$  はギャップ長のたんなる正弦関数ではない。図9は(12)式と(14)式から求まる電流のギャップ長依存性を  $N_0$  をパラメータとして示したものである。 $i(l)$  の値は  $l \rightarrow \infty$  のときを  $i(l)=1$  として目盛ってある。 $N_0$ ,  $\varepsilon$ ,  $T$  の値は図7, 8の場合と同じである。図には(4)式より求まるデバイ長も記入してある。電流はギャップ長が増える

図 10  $i/i_\infty$  の  $l$  依存性Fig. 10 Relation between  $i/i_\infty$  and  $l$ .

(a) In case of constant electron density at metal-liquid interface, (b) In case that superposition theorem is held for electron density.

図 11  $\lambda$  の温度依存性Fig. 11 Temperature dependence of  $\lambda$ .

と増加し、やがて飽和するようになる。 $N_0$  が大きいほど早く飽和する。このような電流のギャップ長依存性は図 4、図 5 の測定結果を定性的によく説明している。次にデバイ長を求める式を導出する。(4), (11), (12), (14) 式から次の二つの関係式が求まる。

$$i = i_\infty (1 - C)^{1/2} \quad (15)$$

$$C^{1/2} = \cos(l/4\lambda) C^{1/2} \quad (16)$$

ここで  $i_\infty$  はギャップ長が十分大きいときの電流値である。(15), (16) 式から求まる  $i/i_\infty$  のギャップ長依存性を図 10 の曲線(a)に示す。図 10 からギャップ長が  $\lambda$  の  $n$  倍 ( $n$  は任意の数) のときの電流値  $i_{n\lambda}$  と  $i_\infty$  との関係式が求まる。たとえば、 $i_{1\lambda}/i_\infty = 0.24$  である。このような関係式を使って、測定した電流のギャップ長依存性よりデバイ長を求めることができる。

## 5. 考察

### 5.1 デバイ長の算出

#### 4.2 で述べた方法により求めたデバイ長 $\lambda$ の温度依存

性を図 11 に示す。試料は 10 cSt のシリコーン油である。 $\lambda$  は 120°C において約 9 μm の値が得られ、温度上昇でやや減少する傾向がある。理論的にも  $\lambda$  は温度上昇により導電率が増加するために減少することはうなづける。 $\lambda$  の温度依存性については 5.2 で言及する。

一方、(2)式を使ってデバイ長を算出する方法について考える。3.1 で述べたように導電率とその見かけの活性化エネルギーは電圧印加後時間の経過とともに変化することから、電荷の見かけの移動度も時間の関数と考えたほうがよいのではないかと思われる。ポリエチレンにおいて見かけの移動度が時間に依存するという報告がある<sup>12)</sup>。このような  $\sigma$  と  $\mu$  から計算される  $\lambda$  はどの時点での値を採用したかに左右されることになる。たとえば、 $\mu$  を一定として考えると、室温において  $10^{-4}$  s のときの  $\sigma$  と  $10^3$  s のときの  $\sigma$  は 4 枠ほど違うので  $\lambda$  としては 2 枠ほど  $10^3$  s のときの  $\sigma$  を採用したときのほうが大きく算出される。もちろん  $\lambda$  は時間の関数であるとは考えられない。結局、測定電流が  $i \propto t^{-n}$  の時間依存性を示す場合、(2)式を使って  $\sigma$  と  $D$  あるいは  $\mu$  から算出される  $\lambda$  はあまり意味がないと考えられる。実験的に界面電気二重層に関する情報を求めることにより、どの時点の導電率が界面現象に支配的に関与するのか、あるいは導電率のもつ意味を調べる必要がある。

### 5.2 接触注入機構について

接触注入による電荷移動の機構には熱電子放出あるいはトンネル効果が考えられる<sup>1, 13)</sup>。金属から熱励起により液体中へ電子がはいる場合には、 $\varphi - \chi \gg kT$  なる条件のもとに金属-液体界面における電子の密度  $N_0$  は

$$N_0 = 2(2\pi mkT/h)^{3/2} \exp\{-(\varphi - \chi)/kT\} \quad (17)$$

で与えられる<sup>11)</sup>。ここで  $\varphi$  は金属の仕事関数、 $\chi$  は液体の電子親和力、 $m$  は注入電荷の質量、 $h$  はプランク定数である。 $T^{3/2}$  は  $\exp\{-(\varphi - \chi)/kT\}$  に比べて変化は十分小さいと考えられるので  $N_0$  は温度に指数関数的に依存する。(3) 式からわかるように  $\lambda$  も温度に指数関数的に依存し、温度が高くなるほど小さくなる。一方、5.1 で述べたように実験的に求めた  $\lambda$  は温度上昇によりやや減少する傾向があるが、指数関数的ほどには強く温度に依存しない。このことから電荷注入が熱電子放出によって起こっているとは考えにくい。熱電子放出の場合、(17) 式から  $N_0$  は電極金属の仕事関数に依存するが、Al, Cr, Au, Ni 等の金属を使って測定したところ導電电流の大きさもギャップ依存性もほとんど違ひは認められなかった。このことも一応電荷注入が熱電子放出によって起こっているのではないことを支持している。

もう一つの注入機構は、金属から表面準位や液体中のトラップ準位へのトンネル効果である。この場合は  $N_0$

および $\lambda$ は温度に強く依存することはないと思われる。表面準位やトラップ準位の分布、あるいはそれらの準位の捕獲断面積などに関する情報が不足しているので、これ以上の考察は困難である。著者らは接触による電荷注入はトンネル効果による可能性が強いと考えている。トンネルによる注入の場合も注入電荷量は金属の仕事関数に依存すると考えられる。いまのところ金属の仕事関数を直接反映する結果は得られていない。多くの金属で表面に酸化膜が形成されていると考えられること、気体分子や $H_2O$ の金属表面への吸着などによって表面が汚染されると金属の仕事関数は大きく変化する<sup>14)</sup>ので、たんに仕事関数だけで論じることはできない。電極表面の性質と接触注入の関連については理論と実験両方においてこれから研究に待つところ少なくない。

### 5.3 界面における電子密度とデバイ長

ギャップ長がデバイ長に比べて十分大きい場合には $N'$ はほぼ $N_0$ に等しくなる。一方、デバイ長と同程度のギャップ長においては両方の界面電気二重層の相互作用が無視できなくなり、 $N'$ はギャップ長に依存するようになると考えられ、4.1 の仮定(5)が成り立たなくなる。イオン性電気二重層の相互作用に関しては Derjaguin と Landau および Verwey と Overbeek が互いに独立に論じており DLVO 理論と呼ばれている<sup>3)</sup>。そこではポテンシャルの重疊性を使って近似的に電荷分布を求めており、電子性電気二重層の相互作用は著者の知るかぎりでは論じられたことはなく、本報告の 4.1, 4.2 で界面における電子の密度が一定である ( $N' \approx N_0$ ) という仮定のもとに論じたわけであるが、ここでは電子密度の重疊性を仮定して電流のギャップ長依存性を求め、 $N'$ が一定の場合と比較検討する。

一方の電極から注入された電荷の分布は他方の電極の影響を受けないとすると、各電極より注入される電子の密度は(3)式より

$$\left. \begin{aligned} N_1(x) &= N_0 \left( \frac{\lambda}{x+\lambda} \right)^2 \\ N_2(x) &= N_0 \left( \frac{\lambda}{x-(l+\lambda)} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

で与えられる(図 12)。 $N(x)$ と $V(x)$ は

$$\begin{aligned} N(x) &= N_1(x) + N_2(x) \\ &= N_0 \left\{ \left( \frac{\lambda}{x+\lambda} \right)^2 + \left( \frac{\lambda}{x-(l+\lambda)} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (19)$$

$$V(x) = \frac{kT}{e} \ln \left\{ \left( \frac{\lambda}{x+\lambda} \right)^2 + \left( \frac{\lambda}{x-(l+\lambda)} \right)^2 \right\} \quad (20)$$

で与えられる。容易にわかるように(19)と(20)式の $N(x)$ と $V(x)$ はポアソンの式を満足しない。しかし、

ここでは(19)式が近似的に正しいとして電流のギャップ長依存性を求めてみよう。

$$i \propto Q(l) = 2 \int_0^l N_1(x) dx \quad (21)$$

より

$$i \propto \lambda - \{\lambda^2 / (l+\lambda)\} \quad (22)$$

となる。 $i_\infty = a\lambda$  となるので(22)式は

$$i = i_\infty \{1 - \lambda / (l+\lambda)\} \quad (23)$$

となる。ここで、 $a$ は定数である。図 10 には(a)  $N' \approx N_0$  の場合と合わせて、(23)式より求まる  $i/i_\infty$  のギャップ長依存性を示す(曲線(b))。たとえば、(a)の場合  $i_\infty$  の 0.24 倍が  $l=\lambda$  のときの電流値であるが、(b)の場合  $i_\infty$  の 0.5 倍が  $l=\lambda$  のときの電流値となる。よって(b)の場合を測定したギャップ長依存性に適用したときには、(a)の場合よりもデバイ長が大きく算出されることになる。 $i_{n1}/i_\infty$  の値の二つの場合、あいだの差は  $n$  が大きくなると小さくなるが、 $i_1/i_\infty = 0.5$  ((b)の場合) を使って図 4 から  $\lambda$  を求めてみると、 $22 \mu m$  が得られた。二つの極端な場合を比較したにもかかわらず算出される  $\lambda$  は  $120^\circ C$  において  $9 \mu m$  と  $22 \mu m$  であり、それほど大きさは違わない。図 10 の曲線(a)より求まる  $i_{n1}$  と  $i_\infty$  の関係式を使ってデバイ長の一応の大きさは評価できることがわかる。正確な  $N'$  のギャップ長依存性は両電極間の電子の波動関数の相互作用から求めなければならない。

### 5.4 導電率とゼロ時間法

3.1 で述べたように、十分に純化した試料では短時間側の導電電流は  $i \propto t^{-n}$  の時間依存性を示す。導電率の測定にはゼロ時間法がよく用いられているが、 $i \propto t^{-n}$  の時間依存性を示す場合には  $t=0$  に外挿すると電流あるいは導電率が無限大になってしまふ。ゆえに少なくとも現在の実験条件(ギャップ長数  $\mu m \sim 200 \mu m$ )ではゼロ時間法は純粋な絶縁性液体に対して有効ではなく、導電率はそもそも時間の関数であると考えなければならぬ。このような場合に(2)式よりデバイ長を算出することには疑問が多い。流动帶電を起こす実際の対象に対

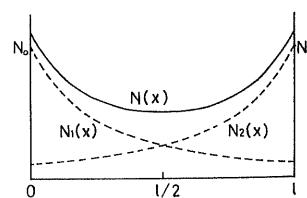


図 12 電子密度の重疊性を仮定したときの電子密度分布

Fig. 12 Electron density distribution in case that superposition theorem is held for electron density.

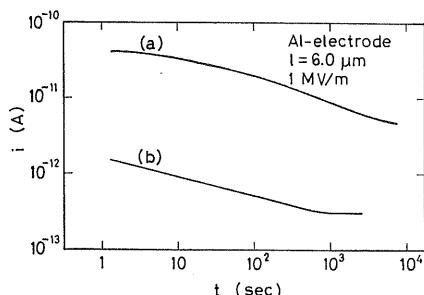


図 13 導電電流の時間特性

Fig. 13 Time dependence of the conduction currents.

(a) Impure sample including a surface-active agent of 100 ppm, (b) Pure sample.

してどの時間領域の導電率が関与するかが問題である。絶縁性液体が静電気帶電する実際の現場であるタンカーとかタンク車内の油の流動帶電の実験で使われている油はそれほど純度の高い液体ではないと思われる。この場合の油の導電率の時間特性は純粋な絶縁油の場合と異なるであろう。図 13 には 10 cSt のシリコーン油に 100 ppm の界面活性剤 (東邦化学工業製, ソルボン S-80) を混入した場合の導電電流の時間特性を両対数グラフにプロットしたものである。印加電界は 1 MV/m で、測定温度は室温 (26°C) である。同図には純粋なシリコーン油の場合についてもプロットしてある。界面活性剤が混入すると電流が増大するだけでなく、時間特性も異なったものになることがわかる。界面活性剤がはいっている場合には  $t=0$  で電流は一定値をとりそうである。この場合の電流の減衰は偶存イオンの電極へのスイープアウトによるイオンデプレッションが原因であると思われる<sup>8,9)</sup>。液体内に偶存するイオンが伝導を支配している場合には、導電率測定にゼロ時間法が使えることがわかる。この場合には(2)式よりデバイ長が算出できる。なお一般に導電率測定に用いられている 1~10 mm のギャップ長では、上に述べた結論が有効かどうかは明らかでない。今後さらに実験を進めるつもりである。

純度の高くない液体に対して、4.1, 4.2 で述べた方法によりデバイ長を求めることができるかどうかはいまのところ明らかでない。数  $\mu\text{m}$  から 200  $\mu\text{m}$  のギャップ

長の範囲で界面活性剤の混入密度を一定に制御するのは困難である。

## 6. む す び

金属-絶縁性液体の界面電気二重層の電荷の分布に関する情報を電圧印加後に流れる導電電流から得るために、次の二つの実験条件を満足させる必要がある。

- (1) できるだけ電圧印加直後の電流を測定すること、
- (2) 注入電荷分布の特性長と同じオーダのギャップ長をもつ電極を用いること、である。

$10^{-5} \sim 10^{-3}$  s の時間領域の導電電流のギャップ長依存性を、ギャップ長が数  $\mu\text{m}$  から 200  $\mu\text{m}$  の範囲で測定し、得られた結果からデバイ長を求める方法について述べた。シリコーン油 (10 cSt) の場合に、120°C でデバイ長は 9  $\mu\text{m}$  程度の値であり温度上昇によりやや減少する傾向にある。

絶縁性液体の電子性界面電気二重層の構造を導電電流のギャップ長依存性から解明する方法は、界面現象を理解するうえで一つの有力な方法であると考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) 日本化学会編：界面の電気化学，p. 2, 20, 東京大学出版会 (1975).
- 2) P. Debye and E. Hückel : Phys. Z., 24 (1923), 184.
- 3) 北原文雄, 渡辺昌編：界面電気現象, p. 51, 127, 共立出版 (1972).
- 4) M.J. Morant : J. Electrochem. Soc., 107 (1960), 671.
- 5) A. Klinkenberg and J.L. van der Minne : *Electrostatics in the Petroleum Industry*, Ch. 5 and 6, Elsevier, Amsterdam (1958).
- 6) A. Klinkenberg : J. Inst. Pet., 53, 417 (1967), 57.
- 7) 浅野和俊：静電気学会誌, 1, 1 (1977), 58.
- 8) 下川博文, 大橋朝夫, 上田実：電気学会放電・絶縁材料合同研究会, ED-78-44, EIM-78-45 (1978).
- 9) H. Shimokawa, A. Ohashi and M. Ueda : J. Electrostatics, 7 (1979), 187.
- 10) 大橋朝夫, 上田実：電気学会論文誌 A, 97, 4 (1977), 47.
- 11) N.F. Mott and R.W. Gurney : *Electronic Processes in Ionic Crystals*, p. 168, 2nd Ed., Dover Publication, Inc., New York (1948).
- 12) 田中祀捷, J.H. Calderwood : 電気学会論文誌 A, 93, 11 (1973), 473.
- 13) 葛西昭成：静電気学会誌, 1, 1 (1977), 46.
- 14) J.M. Chen : J. Appl. Phys., 41, 12 (1970), 5008.