

交流電圧印加時の絶縁性液体の流動帯電

下 川 博 文

Streaming Electrification of Insulating Liquid under ac Field

Hirofumi SHIMOKAWA

Abstract

Recently to study the process of interfacial space charge formation between electrode and flowing insulating liquid, the conduction current have been calculated by computer simulation of the motion of positive or negative charge carriers in flowing liquid under pulse field³⁾. It was found in our previous report that the response of streaming current after a step voltage application or short-circuit is sensitive to values of carrier mobility, diffusion coefficient and charge exchanged factor both of charge carriers.

In the present report, effect of ac field on the streaming current is examined with solutions of the ionic surfactant (Aerosol OT) in silicone liquid or cyclohexane. The measurement has been carried out under the conditions as follows; frequency (0.1 Hz-10 kHz), field strength (0-40 kV/cm) and liquid velocity (laminar flow).

The results indicate that the streaming electrification under ac field are strongly influenced by the frequency and the field strength. The characteristic length (Debye length) of double layer is estimated from the frequency dependence of the streaming current. It is also found that the polarity of the streaming current is reversed from negative to positive at a certain concentration of the surfactant. An attempt is made to explain the result in terms of the discharge process of ions at electrodes.

1. は じ め に

固体と液体が接触すると、液体中の正負イオンの固体に対する電気化学ポテンシャルの違いによりどちらかの電荷が固体表面に吸着し、液体側の電荷は界面からある範囲内に分布する、いわゆる界面電気二重層が形成される¹⁾。古くから知られている流動帯電現象は、この界面電気二重層の存在と深く関係していると考えられている²⁾。低導電率の液体では、液体側の電荷は界面から数 μm ～数 mm の範囲に分布しており、いわゆる拡散層を形成している。拡散層を形成する電荷は液体の流動に伴ない液体とともに外部に運び出され、流動電流となる。

さて、従来液体の導電現象の研究では液体は静止しており、流動帯電現象の研究では液体に電圧が印加さ

れていないのが普通である。そこで著者等は流動する液体に直流電圧を印加した場合に、流れが導電現象に与える影響および電圧印加が帯電現象に与える影響を調べることにし、界面におけるキャリアのふるまいを明らかにすることを試みてきた^{3,4)}。さらに、パルス電圧印加時の流動帯電現象の数値計算を試みてきた⁵⁾。その結果、正負キャリアの移動度、拡散係数および電極との電荷交換の割合の違いが導電現象および帯電現象の重要なファクタになっていることがわかってきた。

本報告は流路に交流電圧を印加したときの流動電流の測定結果について述べたものである。交流電圧の印加により拡散層を形成する電荷は振動し、その分布状態が周波数に応じて変化するものと思われる。そこで印加周波数と流動電流の関係から電気二重層を形成する電荷の分布に関する情報を得ることを試みた。

電気二重層を形成する電荷源として、陰イオン性の

界面活性剤を使用した。界面活性剤は親水基と呼ばれる水を好む部分と、親油基と呼ばれる油を好む部分とを有する。そのため絶縁性の液体中においては、親水基が液体を嫌って表面もしくは容器との界面に集まる。ある濃度で界面が活性剤分子で充満するため、それ以上の濃度でミセルと呼ばれる分子の集合体を形成する。このように界面活性剤を混入することにより、固体と液体の界面の状態をコントロールすることが出来る。界面活性剤濃度と流動帯電の極性についても興味ある結果が得られたので合わせて述べることにする。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。試料タンク内に試料液体を入れ、 N_2 ガスの圧力により電極系へ液体を送り出す。液体は電極間を通してファラデーカップ内に入る。ファラデーカップ内の電荷量は振動容量型エレクトロメータ（アドバンテスト製 TR-8401）で測定され、微分回路により電流に変換されたのちレコーダに記録される。流速は $0 \sim 36 \text{ cm/s}$ の範囲で変えたが、いずれの場合も流れの状態は層流である。

なお、タンク内に試料液体を入れる際に発生する電荷は、測定前に1時間ほど放置することにより除いてある。また、電極系の流路の厚さに比べて、それまでのパイプの径は十分に大きくした。したがって、電極系にはほぼ中性の液体が入ってくると考えてよいと思われる。

2.2 電極系

流動する液体に交流電圧を印加するために、Fig. 2 (a) のような形状のスライドガラスの斜線部分にアルミニウムを真空蒸着して電極 a, b を作る。c のような

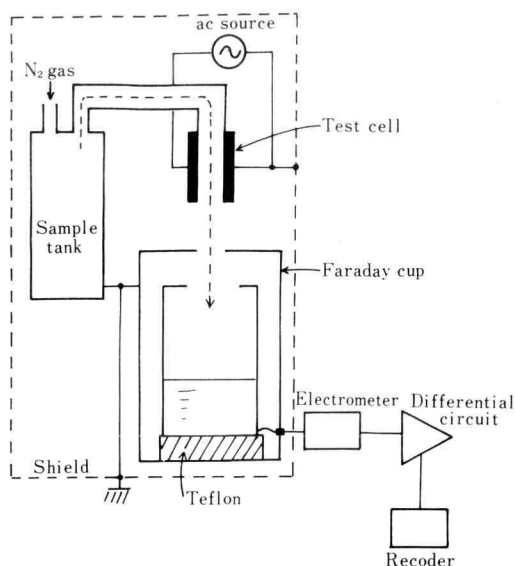


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

テフロンシートを用いて、Fig. 2(b) のように a, b, c の順に重ね合わせるとその間に流路が形成される。電極面積は約 4 cm^2 (長さ 4 cm , 幅 1 cm) であり、電極間隔すなわちテフロンシートの厚さは $50 \mu\text{m}$ である。試料液体は Fig. 2 (c) のようにスライドガラスの穴から直角に電極系に流入するようになっている。

2.3 試料

用いた試料液体は動粘性係数 1 cSt のシリコン油と市販の試薬特級のシクロヘキサンである。シリコン油は蒸留後試料として供した。イオン源として、陰イオン性界面活性剤である Aerosol OT (略して AOT) を採用した。界面活性剤は親水基と疎水基を有

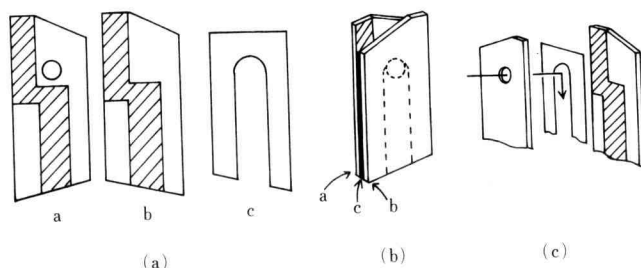
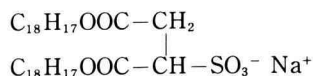


Fig. 2. Electrode assembly.

するが、その疎水基が2つ以上に分枝しているものは油のような非水系の液体にも容易に溶解する。Aerosol OT (R^-Na^+) は



の構造をもつため、シリコン油やシクロヘキサン中によく溶解する。

シリコン油は他の油に比べて耐熱、耐酸化性に富み、化学的に安定であること、温度による粘度変化が少ないなどの性質を有している。電気的にも誘電率や損失率が小さく、かつ温度や周波数による変化が少ないこと、絶縁破壊強さや体積抵抗率の値も他の絶縁油に劣らないことなど優れた性質を有する。

シリコン油はまた上記の性質に加えて、分子量の広い範囲にわたり液体として存在するので、液体誘電体の導電現象、絶縁破壊現象、誘電特性および流動帯電現象に関する研究には都合の良い試料である。筆者も、従来からこれら研究用試料としてシリコン油を用いてきた。

シクロヘキサンを使用した理由は、シクロヘキサン中の Aerosol OT の溶解状態に関する報告が数多くあり⁶⁻⁸⁾、その性質がよくわかっているためである。

活性剤分子の集合体であるミセルが形成し始める濃度はミセル形成臨界濃度 (Critical Micelle Concentration, 略して CMC) と呼ばれている。シリコン油中の Aerosol OT の CMC は筆者等の水の可溶化法による測定では、シリコン油 50 cc につき約 4.2 mg である⁹⁾。この値は 100 ppm に相当する。一方、シクロヘキサン中においては測定者および測定方法によってかなりばらつきがあるが、CMC は 1 mmol/l 程度であり、シクロヘキサン 50 cc につき約 22.3 mg である^{6,7)}。この値は約 600 ppm に相当する。本報告では Aerosol OT の濃度を CMC を基準にして、その何倍かで記述することにする。たとえば、10 CMC とは CMC の 10 倍の濃度を意味する。

試料液体に界面活性剤を適量混入し、1 日以上 dry air 中、あるいは wet air 中に放置したのち測定を行った。dry air はシリカゲルを、wet air は水を測定系に設置することにより実現した。水分の影響を調べるための実験以外は、すべて dry air 中に設置した試料での測定結果である。

3. 測定結果

3.1 流動電流の周波数依存性

流速を一定に保ち、電極間に印加した交流電圧の周波数を種々変化して流動電流を測定する。Fig. 3 は Aerosol OT を 1/10 CMC 混入したシリコン油を平均流速 15 cm/s で電極間に流したときの流動電流の周波数依存性の測定例である。図中のパラメータは印加交流電圧の波高値で、0~200 V (0~40 kV/cm) の範囲で変化させた。図中の矢印の意味は 4.1 節で説明する。また図中の点線は印加電圧が零の場合で、これは通常の流動電流に相当する。

この実験結果より以下のことがわかる。

(1) 試料液体は正に帯電する。

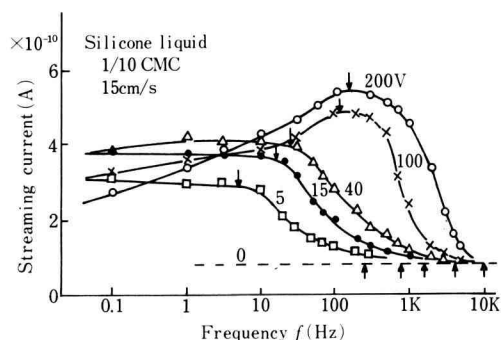


Fig. 3. Frequency dependence of streaming current.

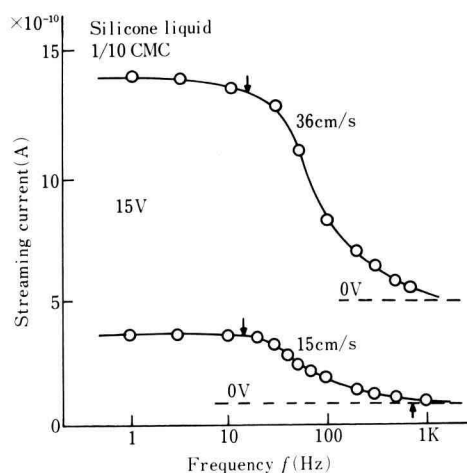


Fig. 4. Effects of liquid velocity on frequency dependence of streaming current.

(2) 交流電圧の印加は流動電流を増大させる効果がある。

(3) 全項(2)の効果は周波数が非常に高くなると消失する。

(4) その消失する周波数は印加電圧が大きくなるほど高くなる。

(5) 低周波領域では印加電圧が非常に大きくなると流動電流は減少する。

3.2 周波数依存性と流速

Fig. 4 は 3.1 節と同じ試料を使って、流動電流の周

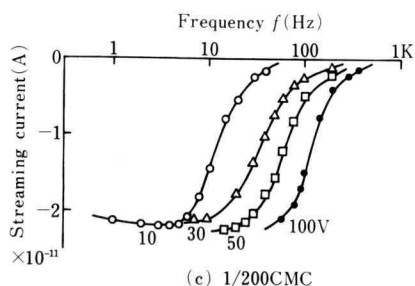
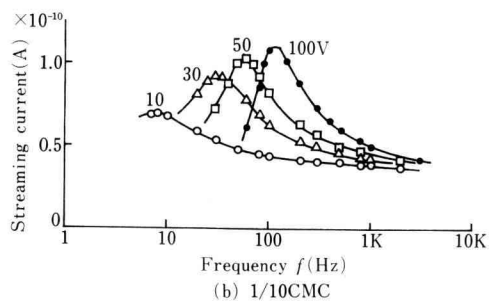
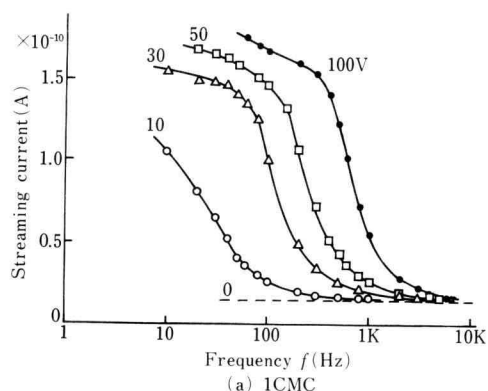


Fig. 5. Effects of Aerosol OT concentration on frequency dependence of streaming current (cyclohexane).

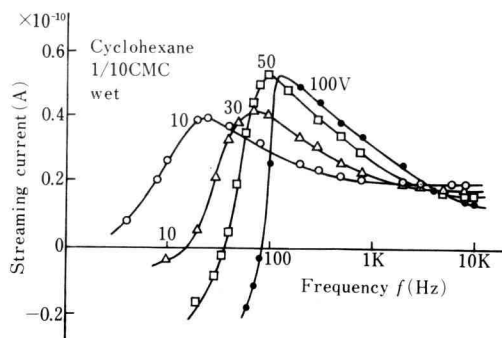


Fig. 6. Effects of moisture on frequency dependence of streaming current.

波数依存性を2つの流速について測定したものである。印加電圧は15Vである。同図より、流速の上昇とともに流動電流は増加するが、周波数依存性のカーブの形に本質的な違いは見られないことがわかる。つまり流動電流が小さくなり始める周波数の値は流速によらない。

3.3 周波数依存性と界面活性剤濃度

Fig. 5は流動電流の周波数依存性を3つのAerosol OT濃度について示したものである。試料液体はシクロヘキサン、流速は7.7 cm/sである。Fig. 5(a)は活性剤濃度が1CMCのときの測定例である。3.1節で述べたシリコン油-Aerosol OT系の場合の結果(1)~(4)と同様な特性を示している。Fig. 5(b)は1/10CMCのときの結果である。低周波域でピークが現われる以外は1CMCのときと同様な傾向を示している。低周波域で流動電流が減少するのは3.1節のシリコン油-Aerosol OT系の場合の結果(5)と同様である。

Fig. 5(c)は1/200CMCのときの結果である。この場合帯電の極性は負である。極性の違い以外は活性剤濃度が大きいときの周波数依存性と同様な傾向を示していることがわかる。活性剤濃度が小さくなると負に帯電することは再現性よく認められた。電圧を印加していないときの通常の流動帯電は正であることから、交流電圧の印加が帯電機構に本質的な影響を与えていることが示唆される。

3.4 流動電流に及ぼす水分の効果

試料液体中の水分の影響を調べるために、相対湿度100%のwet air中に試料を3日間放置したのち実験

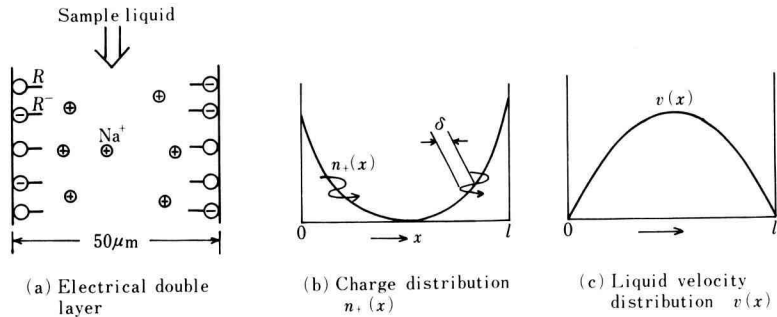


Fig. 7. Model for explanation of effects of ac field.

を行った。Fig. 6 はシクロヘキサンに Aerosol OT を 1/10 CMC 混入した試料を使って測定した流動電流の周波数依存性である。流速は 7.7 cm/s である。ある周波数以上で流動電流が減少すること、および減少始める周波数は電圧の上昇とともに大きくなるのは dry な試料の場合と同じである。しかしながら低周波域で極性の反転が見られる。液体中の水分は低周波域で帯電機構に本質的な影響を与えていることが示唆される。

4. 検 討

4.1 流動電流の周波数依存性と拡散層の厚さの評価

非水系の液体中に溶け込んだ界面活性剤分子は水系の場合とは異なり、イオン性の活性剤であってほとんど解離していないといわれている^{7,10}。筆者等は電気伝導に関する実験により、シリコン油中の Aerosol OT 分子は数百個に 1 個の割合で解離しており、その割合は液体中の水分量に大きく依存することを明らかにしている⁹。したがって Aerosol OT (R^-Na^+) はシリコン油およびシクロヘキサン中で一部の分子が活性剤イオン R^- と対イオン Na^+ に解離していると考えられる。まず、電圧の印加していない通常の流動帯電を考える。活性剤分子あるいは活性剤イオンは界面に移行する性質を持つので電極金属に吸着して固着層を作り、 Na^+ は液体側にとどまって拡散層を形成する。Fig. 7(a) はこのようなイオン分布をモデル的に示した図である。活性剤分子あるいは活性剤イオンは親水基を金属側に向けて吸着しているものと思われる。ここで、試料液体が電極面に沿って上から下へ流れると、拡散層の Na^+ イオンが下方に流されるので、試料

液体は正に帯電することになる。

3 節で述べたように、活性剤濃度が CMC に比べて非常に小さいとき、および水分を多量に含むときを除いて、交流電圧の印加は印加されていないときと同極性の方向に流動電流を増加させる。この節では同電極性方向に増加する流動帯電現象について検討を加える。帯電極性の反転についての考察は次節 4.2 で述べることにする。

絶縁性液体の流動帯電は交流電圧の印加により増加することは、田村等¹¹⁾ および檜垣等¹²⁾ によってすでに報告されている。彼等はその原因を拡散層の厚さ（つまりデバイ長）が、交流電圧がかかると見かけ上大きくなると仮定して論じている。しかしながら、彼等の実験は周波数が一定 (50 Hz) のときの結果であり、デバイ長が大きくなることの実証を十分に行っているとはいえない。

本報告では、以下に交流電圧の印加によりデバイ長が広がると考えると、流動電流の周波数依存性がうまく説明できることを示す。さらに周波数依存性から、デバイ長を評価する可能性についても論じる。

Fig. 7(a) の状態で電極間に交流電圧が印加されると、Fig. 7(b) に示すように拡散層の Na^+ イオンはある振幅 δ で流れに直角方向に振動しながら下方へと流されて行くことになる。この振幅の大きさは印加電圧の周波数と波高値に依存する。一方、流れは層流域なので流速分布 $v(x)$ は Fig. 7(c) に示すように、流れの中ほどにいくほど大きくなる。

このとき、イオンの振動の振幅 δ は次式で与えられる。

$$\delta = \frac{\mu V_0}{2\pi f l} \quad (1)$$

Table 1. Relation between applied voltage V_0 and f_1 or f_2 ($f_1: \delta=25 \mu\text{m}$, $f_2: \delta=0.5 \mu\text{m}$)

$V_0[\text{V}]$	$f_1[\text{Hz}]$	$f_2[\text{Hz}]$
200	200	10 k
100	100	5 k
40	40	2 k
15	15	750
5	5	250

ここで, μ : 対イオンの移動度

V_0 : 印加電圧の波高値

f : 印加電圧の周波数

l : 電極間隔=流路の幅

周波数が小さいときには, (1) 式の δ が十分に大きくなるので対イオンは流速の大きい流れの中ほどに到達するため, 流動電流は大きくなる。 δ が $l/2$ より小さくなると, 対イオンは流速の速い領域まで出てこれないと考えると, 周波数の増加にしたがって流動電流が減少する結果がよく説明できる。つまりこれは拡散層の厚さ(デバイ長)が交流電圧の印加によって実効的に変化を受けていることを意味している。 $\delta \ll l$ の場合には, イオンの振動によって流動電流を増大させる効果は消失すると思われる。

そこで, $\delta = l/2 = 25 \mu\text{m}$ となる周波数を f_1 , $\delta = 0.5 \mu\text{m}$ となる周波数を f_2 として, 各印加電圧について(1)式より f_1 と f_2 を求めてみる。シリコン油の場合に, Na^+ の移動度を $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}^{9)}$ として f_1 と f_2 を求めたのが Table. 1 である。Fig. 3 中の矢印は f_1 と f_2 を示している。Fig. 3 より, 周波数が f_1 より高くなると流動電流が減少することがわかる。また, 周波数が f_2 より高くなると, 電圧印加の効果が認められないことがわかる。つまり, $0.5 \mu\text{m}$ 程度対イオンが振動しても拡散層の分布が変わらないことを意味している。したがって, デバイ長は $0.5 \mu\text{m}$ 程度か, それよりも大きいことが示唆される。

また, (1) 式からわかるように, 流れが層流である限り δ は流速には依存しないので, f_1, f_2 の値は流速には関係がない。このことを示す実験結果が Fig. 4 である。流速にかかわらず流動電流は f_1 付近から減少し始め, f_2 あたりでほとんど印加電圧が零の場合の値まで低下している。

周波数が非常に低い場合には, イオンは対向電極へ到達してしまい, ヘテロ空間電荷を形成すると考えら

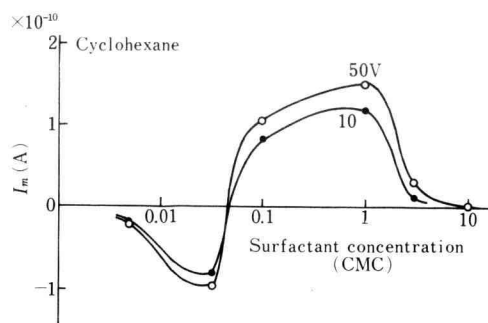


Fig. 8. Relation between maximum streaming current and surfactant concentration.

れるので別の扱いが必要になる。つまり, 単なる電気二重層の理論では説明できなくなる。

以上述べた流動電流の周波数依存性をまとめると, 次の3つに分けて考えることができる。

1) 高周波域 帯電量が電圧を印加していないときの流動帯電と同程度になり安定な領域である。このときには印加電圧による対イオンの振動の幅が小さいので, 電気二重層の分布状態はほとんど変化しない。

2) 中間周波域 周波数の減少とともに帯電量が上昇していく傾向である。印加電圧により与えられる振動の幅が大きくなるために, 高周波域では帯電に関与しなかった対イオンが流速の速い領域まで達し, 帯電量が増すものと思われる。

3) 低周波域 低周波域では対イオンが一方の電極に留まる時間が長くなるため, ここでの電荷交換が起りやすくなると考えるのは妥当であろう。電極と対イオンの電荷交換の具合によって, Fig. 5(a) のように低周波域で飽和したり, Fig. 5(b) のようにピークを持ったりするものと思われる。つまり, 低周波域では液体・金属界面の性質を強く反映する結果が得られていると考えられる。

固着層を形成する負の活性剤イオンも振動しているはずである。しかしながら, 活性剤イオンは対イオンより容積が大きいこと, および活性剤分子は界面に集まろうとする性質があることを考えると, 活性剤イオンの振動の幅は対イオンほど大きくないと思われる。

4.2 活性剤濃度と帯電極性

Fig. 5(c) では活性剤濃度が小さくなると, 液体が負に帯電する例を示した。ある活性剤濃度において, 印加周波数を変化させたときに得られる最大の帯電量

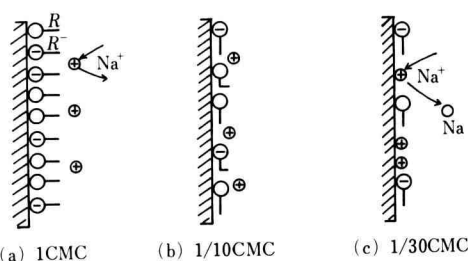


Fig. 9. Schematic representation of the structure of metal-liquid interface.

Im と活性剤濃度の関係を示したのが Fig. 8 である。液体試料はシクロヘキサンである。同図より次のことがわかる。

- 1) CMC の数倍程度の濃度になると帯電量が急激に減少する。
- 2) 活性剤濃度が 1 CMC 付近で最大の帯電を示す。
- 3) 0.1 CMC から 0.03 CMC の間で帯電の極性が反転する。

1) と 2) の結果は電圧が印加されていない通常の流動帯電に関して、渡辺等^{13,14)} や大橋等¹⁵⁾ によって報告されている結果と一致する。従来、活性剤濃度がある値以上に大きくなると、導電率の増加にともなう電荷の電極への緩和の割合が大きくなり、流動電流が減少すると説明されてきた。しかしながら、流動電流が減少し始める活性剤濃度が CMC と一致することから、活性剤の溶解状態や電極への吸着状態を考慮した説明が必要になっている。CMC 以上で電極・液体界面が活性剤分子あるいは活性剤イオンで満されること、およびミセルが形成されることが重要な役割を担っているものと思われ、今後の検討課題である。

低濃度になると

a) 交流電圧が印加されていないときと比べて、帯電の極性変わる。

b) 高濃度のときと比べて帯電の極性変わる。

したがって、この極性の変化は電気二重層の分布が交流電圧の印加により変形を受けると考えるだけでは説明がつかない。帯電の極性が反転するためには、流される電荷の種類が変わる必要がある。Fig. 9 は電極界面の状態のモデル図である。交流電圧の印加により正の対イオンは電極面に近づく機会が増加する。活性剤濃度が大きいときには、電極面が活性剤分子や負の活性剤イオンに覆われているため、対イオンは電極面に

は直接接触できない (Fig. 9(a))。活性剤の濃度が薄くなるにつれて、電極面を覆う活性剤分子と活性剤イオンが減り、Fig. 9(b) のように対イオンは電極面に近づくやすくなる。そして対イオンが電極面に接触できるようになると、電極面で電子を受けとり中和される (Fig. 9(c))。その結果、電極間には負の電荷が過剰になり、流れとともに液体は負に帯電するものと思われる。

筆者等は絶縁性液体の電気伝導に及ぼす界面活性剤の影響について調べ、Aerosol OT を含む絶縁性液体中では電気的中性が保たれていないことを示した^{9,16)}。しかし、どちらの符号のイオンが過剰になっているかの特定ができなかった。本研究より、少なくとも低濃度の界面活性剤を含む試料では、負イオンが過剰になっていることが示唆される。高濃度の場合には、より低周波域での測定を行う必要があるものと思われる、今後の課題である。

4.3 水分の効果

Fig. 6 で水分を多量に含む場合に、低周波域で帯電の極性が反転する例を示したが、この場合 dry な試料に比べて再現性は乏しかった。液体中の水分は特に低周波域での帯電に顕著な影響を与えているようである。このことから、水分子が電極面に吸着することにより、対イオンと電極面との電荷交換に影響を与えていることが推察される。

5. ま と め

交流電圧印加の影響は次の 2 つの現象として現われる。

- 1) 界面電気二重層の分布が流れの速い領域まで広がる。つまり、デバイ長が見かけ上大きくなる。
 - 2) 電極とイオン間の電荷交換が促進される。
- 1) の現象により帯電量が増加する。2) の現象により帯電の極性が反転する場合があります、特に低活性剤濃度のときに顕著である。

交流電圧印加時の流動帯電を扱うときには、以上 2 つの現象を考慮に入れなければならないことが明らかになった。

終りに、長年にわたって御指導いただきました元豊田工業大学教授故上田實先生に深く感謝の意を表します。また、本研究を進めるに当たって、貴重な御指導、御

助言をいただきました愛知工業大学教授大橋朝夫先生に深甚な謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 北原, 渡辺編:『界面電気現象』共立出版 p. 2
- 2) 静電気学会:『静電気ハンドブック』オーム社, p. 101
- 3) 大橋, 下川, 家田:「誘電液体の導電現象と帯電現象について」電気学会放電研究研究会, ED-83-67 (1983)
- 4) 大橋, 下川, 家田:「直流電圧印加時の絶縁油の流動帯電と電気伝導」第 17 回電気絶縁材料シンポジウム (1984)
- 5) 下川, 大橋:「パルス電圧印加時の絶縁性液体の流動帯電」幾徳工業大学研究報告, B-11 号, p. 114 (1987)
- 6) 今野, 北原:「種々の油性界面活性剤のミセル形成の溶媒依存性」工業化学雑誌, Vol. 68, No. 11, p. 2058 (1965)
- 7) 今野:「非水系における界面活性剤の物理化学的性質(上)溶解性とミセル形成, 石油学会誌, Vol. 15, No. 5, p. 271 (1972)
- 8) 今野:「非水系における界面活性剤の物理化学的性質(下)可溶化」石油学会誌, Vol. 15, No. 5, p. 363 (1972)
- 9) 下川, 大橋:「液体誘電体の電気伝導に及ぼす界面活性剤の影響」静電気学会誌, Vol. 11, No. 6, p. 437 (1987)
- 10) 黒岩:「界面活性剤の基礎知識」表面, Vol. 4, p. 269 (1966)
- 11) 田村, 栗田, 村田:「大容量変圧器における流動帯電現象」電気学会雑誌, Vol. 99, p. 913 (1979)
- 12) 檜垣, 宮尾:「絶縁油の流動帯電特性に及ぼす交流, 直流電界の影響」静電気学会誌, Vol. 8, No. 2, p. 133 (1984)
- 13) 渡辺, 下川, 大橋, 伊藤:「流動電流と界面活性剤について」静電気学会講演論文集, p. 30 (1986)
- 14) 渡辺, 藤井, 田辺, 太田, 大橋:「ノニオン性界面活性剤と流動電流について」電気学会全国大会, 585 (1986)
- 15) 彦坂, 大橋, 家田:「界面活性剤を添加した絶縁液体の流動帯電現象」電気学会絶縁材料研究会, EIM-87-78 (1987)
- 16) 下川, 大橋, 上田:「初期電圧印加時の電流ピーク発生機構に関する一考察」電学論 A, Vol. 105, p. 17 (1985)