



Title	塩化カリウム氷の誘電分散 III : 高濃度氷の誘電分散
Author(s)	前野, 紀一; MAENO, Norikazu
Citation	低温科学. 物理篇, 29, 1-10
Issue Date	1972-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18165
Type	departmental bulletin paper
File Information	29_p1-10.pdf



塩化カリウム氷の誘電分散 III*

— 高濃度氷の誘電分散 —

前野 紀 一
(低温科学研究所)
(昭和46年8月受理)

I. 序 論

この論文は、論文 I¹⁾ と論文 II²⁾ に引き続き、KCl 氷の誘電的性質についての研究結果を報告する。論文 I では、主に、KCl-H₂O 系の共融温度 (-10.7°C) よりも高い温度領域における KCl 氷の誘電的性質が詳しく調べられ、論文 II では、共融温度以下の誘電特性が述べられた。共融温度以上の KCl 氷の中には KCl 水溶液が液泡の形で分散しているが、共融温度よりも低い温度領域では、KCl は全て固体粒子となって氷の中に分散しているはずである。KCl 結晶の誘電率、電気伝導度、および氷の中における体積分率は共に小さな値であるから、固相の KCl の存在が共融温度以下の氷の電気的性質をそれ程大きく変えるとは予想されなかった。しかし、測定結果によると、KCl の添加によって誘電率と誘電損失は純氷の値よりも大きく増した。これは、特に低周波領域で顕著であったが、KCl 濃度を増加すると、その影響はもっと高周波側に及ぶようになり、それに伴って誘電率も誘電損失も増加した。しかし、この KCl 添加が氷の誘電的性質に及ぼす効果は、必ずしも濃度に比例せず、濃度が 10⁻³M 付近で極大に達し、濃度がこの値よりも大きくなると誘電率と誘電損失の値はかえって減少し純氷の値に近づいた。KCl 濃度が 10⁻³M 付近の水が示す誘電分散はかなり低周波領域にまで及んでいるが、10⁻³M 以上の高濃度の氷の誘電分散は 10⁴ Hz (c/s) 付近で起こり、誘電損失の周波数特性曲線には明確な極大が観測された。論文 II では、この極大に対応する周波数(分散周波数 f_m) から見かけの誘電緩和時間を求めた。その値は、純氷の値に比べるとその約 1/100 であり、緩和時間の温度依存性から見かけの活性化エネルギーを求めると、 $E=6.6$ kcal/mole となった。

しかし、この測定に使用した交流ブリッジの使用限界周波数は 2×10^4 Hz であったから、10⁴ Hz 付近で観測された KCl 氷の誘電分散はこのブリッジの使用限界周波数に近い範囲で測定されていたことになる。この論文は、高濃度 KCl 氷の誘電率の高周波領域における分散をより広い周波数と温度範囲で再測定することを目的とした。

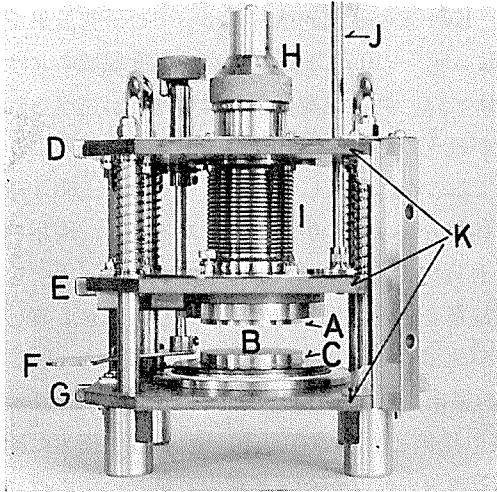
測定の周波数と温度範囲は、それぞれ、10⁻¹~2×10⁵ Hz および 0~ -100°C に広げた。また、試料の KCl 濃度は、前論文では便宜上試料を作った母液濃度で表わしたが、今回の測定では、試料を測定後融解しその電気伝導度から求めた。この論文では、KCl 濃度が約 10⁻²M

* 北海道大学低温科学研究所業績 第 1134 号

以上の「高濃度氷」が共融点以下の温度領域で示す高周波誘電分散に重点を置いて測定した結果を報告する。「高濃度氷」の意味については後に述べる。

II. 測定方法と装置

KCl 氷は、論文 I・II の場合と同じように、囲りを断熱した有機ガラスの容器 (内径 6.5 cm) の中で KCl 水溶液を下から凍結させて作った。得られた長さ 15 cm 程の KCl 氷は、 -10°C の低温室で適当な大きさに切断し、表面は、電極との接触を良くするため細かな粒子の紙やすりで平滑にした。氷試料中に含まれる KCl の濃度は、電気測定が終わった後、試料を融解し、その水溶液の電気伝導度を測定して求めた。KCl 水溶液の当量電気伝導度は濃度によって殆んど変化しないから³⁾、溶液の電気伝導度を測定すれば容易に KCl 濃度を求めることができる。測定には東亜電波工業株式会社の CM-1DB 型数字式電導度計を用い、濃度は全て $+25^{\circ}\text{C}$ における電気伝導度から求めた。



第1図 電 極

A: ガード電極, 中央に主電極がある。B: 試料を挿入する空間。C: 対電極。D: ガード電極刷子。E: 主電極刷子。F: 電極刷子のシールド板。G: 対電極刷子。H: マイクロゲージ。I: スプリング。J: 白金抵抗温度計。K: マイカレックスの板

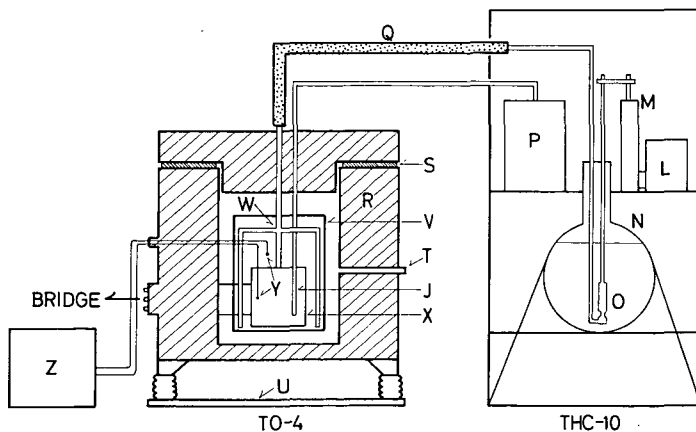
第1図は、測定に使用した電極 (安藤電気株式会社製) の写真である。この電極は、クロームメッキをほどこした真鍮とマイカレックスの板 (K) で出来ており、総重量は、おおよそ 3.4 kg である。電極は、主電極、ガード電極 (A) および、対電極 (C) で構成されているが、主電極の直径は $37.0 \pm 0.1 \text{ mm}$ 、その囲りにあるガード電極の内径は $39.0 \pm 0.1 \text{ mm}$ であるから、主電極とガード電極との間には 1.0 mm の空間が存在する。ガード電極の外径、および、対電極の直径は、49.0 mm である。この電極の実効直径は、製造会社の指定通り、38.0 mm として電極のセル定数を決めた。

電極に氷試料を装着する時、両者の間の電気的接触の良し悪しが問題になる。本測定では、次の二種類の方法を用いた。一つは、

氷の表面に薄い金箔を張り付ける方法であり、他の一つは、氷試料を直接電極に凍着させる方法である。金箔は、厚さが 10 ミクロン程の極めて薄く、しかも、良質のものを選び、鋭利な小刀で一枚は直径 37 mm、もう一枚は 60 mm に切り抜いておいて、氷試料の表と裏に張り付ける。この作業はかなり技巧を要する。金箔に決して直接手を触れず、終始柔かい和紙を介して操作する必要がある。このような一種の表面処理を行なった KCl 氷試料を、第1図の電極間隙 B に置き、上から静かに主電極とガード電極を下ろす。もしも、試料に張り付けた金箔と主電極の位置が一致していないと、主電極とガード電極とが短絡してしまうので、試料の電極への装着は、テスターで監視しながら行なった。もう一つの方法は、論文 I・II で採用した方法に

似ている。電極全体をあらかじめ -30°C に冷やしておき、電極間隙 **B** に平板状のヒーター (30 W) を 3~6 分間挟む。そうすると、電極の、氷と接触する表面がわずかに 0°C 以上になるので、ヒーターを取り除いて氷試料 (-10°C 位に冷やしてある) を挿入すると、試料の表面は 1 mm 程融解した後すぐ凍結する。最初は、以上の二つの方法を併用したが、両者ともかなり再現性の良い結果を与えたので、実験は、主に、簡便な後者の方法によって行なわれた。試料の厚さは、電極の上部に付いているマイクロゲージ (**H**) で測定した (最小目盛 0.01 mm)。

測定は、主として $-15\sim-100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行なわれたが、第 2 図に示すように、冷却源には液体窒素を使用しているので、測定温度は、必要ならば -180°C まで下げることが可能である。使用した恒温槽と温度制御器は、安藤電気株式会社製の TO-4 型恒温槽および THC-10 型温度制御器である。恒温槽は、外槽と内槽 (**V**) とからなっており、内槽の大きさは内径が 20 cm で深さが 22 cm である。ポンプ (**O**) によって運ばれてきた液体窒素は、内槽に置かれた四本の噴射ノズル (**W**) に開けられた無数の細かな穴 (直径約 0.7 mm) から霧状に噴出する。霧状になった窒素は内槽に充満し、一部は内槽の上蓋に開いている二つの穴を通り、更に、外槽のオーバーフロー用蛇口 (**T**) を通って槽外に流れ出る。電極 (**X**) は、したがって、窒素の霧の中に存在することになる。試料の近くに固定された白金抵抗温度計 (**J**) は、温度制御器の回路 (**P**) に連結されているので、一度びある温度に設定すると、この温度計の指示にしたがってポンプを駆動するモーター (**L**) の回転が高速、低速の二段に自動的に切りかわり、窒素の流入量を加減するようになっている。高速と低速の割合は手動で、しかも、経験的に決めるのであるが、電極の温度は、長時間にわたり $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 内に保つことができた。試料は、熱容量と熱伝導率の大きな電極にしっかりと両面で密着しているから、試料内部に温度勾配は無いと考えられる。試料の温度は、径 0.2 mm の Cu-Co 熱電対を酸化マグネシウムと共に直径 1.0 mm の保護管に封じ込んだもの (**Y**) を、電極の試料に近い部分にネジ止めして測定した。もう一本の熱電



第 2 図 恒温槽と温度制御装置

L: モーター。 **M**: ピストン。 **N**: 液体窒素溜 (20 ℓ)。 **O**: ポンプ。 **P**: 制御回路箱。 **Q**: 真空トランスファーチューブ。 **R**: 断熱材。 **S**: パッキング。 **T**: オーバーフロー用蛇口。 **U**: 絶縁板。 **V**: 内槽。 **W**: 液体窒素噴射用ノズル。 **X**: 電極。 **Y**: 熱電対。 **Z**: レコーダー。 **J**: 白金抵抗温度計

対は、電極の置いてある内槽に吊り空間の温度を測定した。

試料をある一定温度にするのに要する時間は約 30 分であったが、少なくとも 1 時間半以上一定温度になじませてから測定を行なった。試料の温度を下げる時、あまり急激に行なうと試料に亀裂が入ったり、あるいは、試料と電極との接触が悪くなったりする。これらは、誘電率や電気伝導度の値が急に減少することから解る。しかし、今回の測定温度範囲では、このようなことは稀にしか起こらなかった。

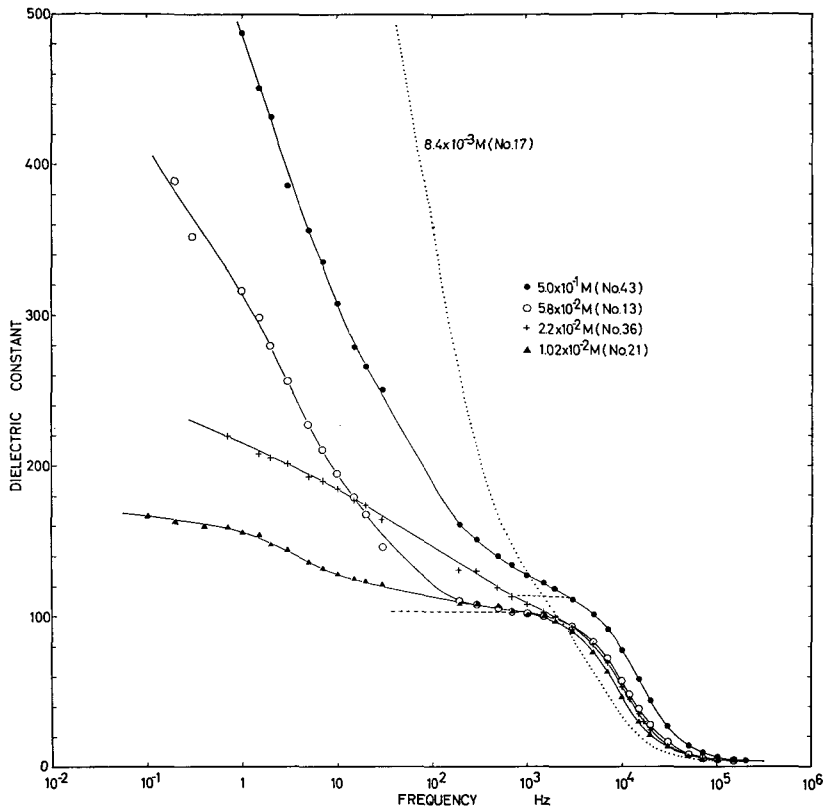
電気測定は、 $10^{-1} \sim 2 \times 10^5 \text{ Hz}$ の周波数範囲で行なわれた。使用した主な測定器は安藤電気株式会社製のものである (TRS-4 型ブリッジ、および、TRS-10C 型ブリッジ)。この論文で取り扱う高濃度氷の誘電分散は 10^4 Hz 付近で起こるから、 10^2 Hz 以下の低周波領域における測定は直接必要ではない。しかし、次節で述べるように、この周波数域での測定から得られる知識は、問題にしている分散の解析に重要な役割をする。TRS-4 と TRS-10C の測定し得る最大静電容量は、それぞれ、 $1 \times 10^{-9} \text{ farad}$ および $2 \times 10^{-10} \text{ farad}$ であるが、それよりも大きい容量を測定しなければならない時は YS-1 型 GC 箱を併用した。これを使うと、測定範囲は $1 \times 10^{-8} \text{ farad}$ まで拡大される。TRS-4 は最大測定周波数が 10 Hz であるが、若干の感度の低下を認めれば 30 Hz まで測定可能であった。

III. 高周波領域における誘電分散

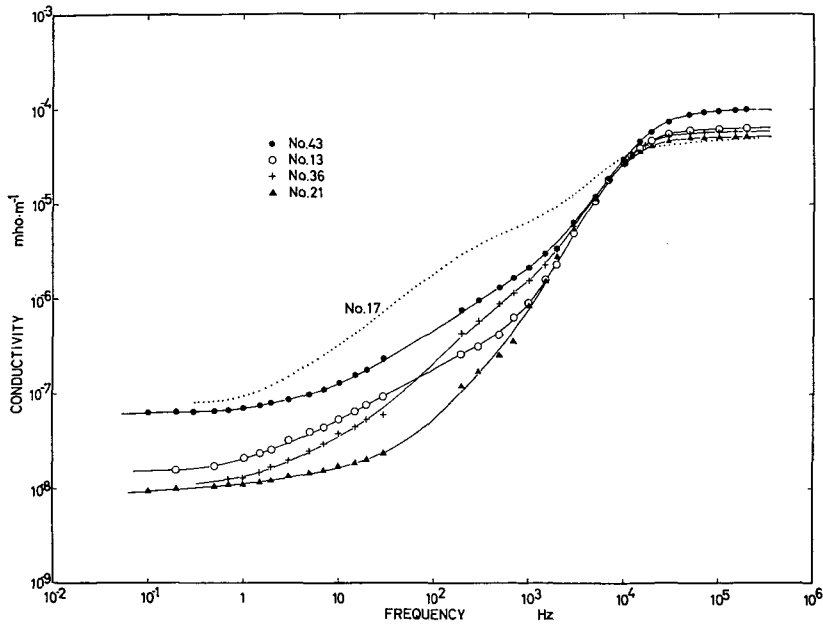
第 I 節で既に述べたように、KCl 濃度が約 10^{-3} M よりも大きくなると、高周波領域 (10^4 Hz 付近) には明瞭な誘電分散が現われる。このような誘電分散の典型的な例を第 3 図と第 4 図に示す。図には、温度を -36° C 付近に保って測定した KCl 氷の誘電率と電気伝導度の周波数特性が、濃度をパラメーターにして描いてある。誘電率は測定限界周波数の上限 $2 \times 10^5 \text{ Hz}$ では大体 3.8 の値であったが、周波数の低下と共に増加し、 10^4 Hz 付近では急激な分散を示しながら一定値に近づく。その値は約 100 で、図には破線で示してある ($5.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ の値が他よりも少し大きいのは、この試料の測定温度が他に比べて $1 \sim 2^\circ \text{ C}$ 高いためと考えられる)。測定周波数が更に低周波域に移ると、誘電率は再び増加し始める。この分散は、超低周波領域にまで及んでいる。電気伝導度も、第 4 図に見るごとく、誘電率と対応した、同じような性質の分散を示している。各測定温度におけるこれらの結果は、論文 II で報告した誘電分散と良く一致し、懸念された測定器による誤差は考慮しなくともよいことが確かめられた。

論文 I・II では、KCl 氷の濃度として凍結前の母液の濃度を採用してきた。その理由は、母液を適当な条件でできるだけ一様に凍結させ、得られた KCl 氷全体を一回の測定の試料とする時、物質の不均一な欠損が無い限り濃度は母液のそれに等しいと見なされるからである。この濃度表示は、今回詳しく比較検討した結果、 10^{-2} M 以上の高濃度氷については妥当であることが確かめられた。しかし、濃度が 10^{-2} M 以下になると、試料の真の濃度は母液のそれよりもやや小さくなる。これは、KCl 濃度の低い母液中で結晶が成長すると結晶粒が大きくなり、溶質を結晶外に偏析してゆく傾向が強くなるためと考えられる。

この論文でいう「高濃度の KCl 氷」とは、濃度が 10^{-2} M 以上の KCl 氷を意味する。この理由は、KCl 濃度が 10^{-2} M 以上の時その誘電的性質には第 3 図の 10^4 Hz 付近に見られるよ



第3図 誘電率の周波数特性。測定温度は、次のごとくである。No. 13: -35.8°C , No. 21: -36.5°C , No. 36: -35.8°C , No. 43: -34.5°C , 点線は、濃度が $8.4 \times 10^{-3}\text{M}$ (No. 17) の試料の -35.8°C における特性である

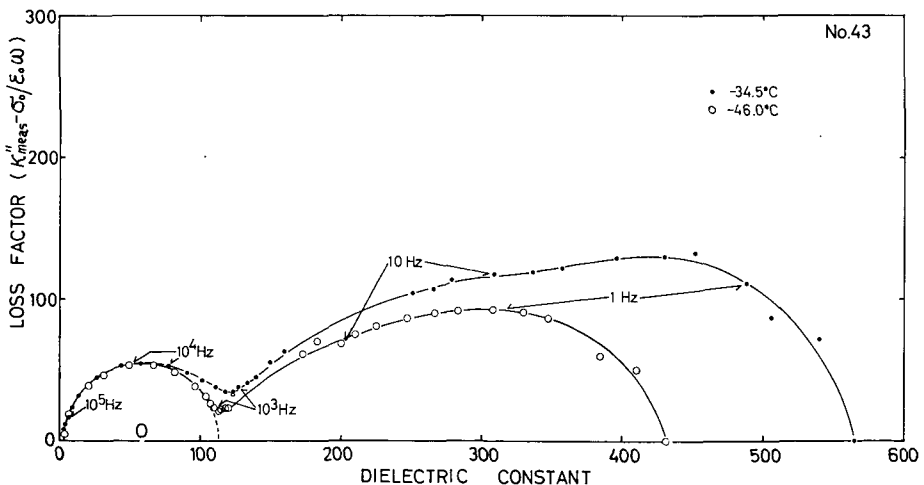


第4図 電気伝導度の周波数特性。測定温度および試料の濃度は、第3図の場合と同じである

うな高周波分散が観測されるが、濃度が $10^{-2}M$ よりも低くなると、低周波領域の誘電分散の影響が $10^4 Hz$ 付近にまで及び、この領域での分散がマスクされるからである。たとえば、 $8.4 \times 10^{-3}M$ の KCl 氷の $-35.8^\circ C$ における誘電率の周波数特性を第3図にプロットすると点線のようにになる。誘電率は周波数の低下とともにどんどん増加し、一定値への漸近の傾向を示さない。電気伝導度の値は、高濃度氷よりもむしろ大きいのである(第4図の点線)。また、誘電損失を計算してみると、それは低周波に向って増加を続けるだけで、周波数特性曲線には極大が現われない。このような低周波領域にまで及ぶ分散は、濃度をパラメーターとした一連の実験で、大体 $10^{-3}M$ の濃度の試料において最も強く現われるということが論文 II で既に明らかにされた。低濃度領域における KCl 氷の誘電的性質は重要であると考えられるので別に詳しく報告する予定である。

第3図と第4図の高濃度 KCl 氷において、 $10^4 Hz$ 付近に観測される誘電分散は、論文 II で述べたように、厳密には只一つの誘電緩和機構によって引き起こされるとは考えにくい。このことは、各周波数で測定された誘電率と誘電損失の値を複素平面にプロットし、いわゆる Cole-Cole プロットを作ってみると一層明らかになる。第5図は、一例として試料 No. 43 の異なった温度における二つの Cole-Cole プロットを示す。第3図で高周波領域から低周波領域に連続して現われていた誘電分散は、今やはっきりとした二つのグループに分離して観測される。高周波領域での分散を示す点の軌跡は、 κ' 軸上に中心 (O) を持つ半円(点線)の上ののっており、この分散機構が単一の緩和時間を持っていることを暗示している。ところが、 $10^{-2}M$ 以下の低濃度氷の Cole-Cole プロットは、このようなはっきりした分離を示さない。

第5図の Cole-Cole プロットの縦軸に示す誘電損失の値は、実測されたみかけの誘電損失の値 (κ''_{meas}) から KCl 氷の伝導性に基づく直流損失分 ($\sigma_0/\epsilon_0\omega$) を差し引いてある。ここで、 σ_0 、 ϵ_0 、 ω は、それぞれ、試料の直流電気伝導度、真空の誘電率 ($=8.854 \times 10^{-12} \text{farad}\cdot\text{m}^{-1}$)、および、印加交流電場の角周波数 ($=2\pi f$) である。 σ_0 の真の値を求めることは難かしい。ところ



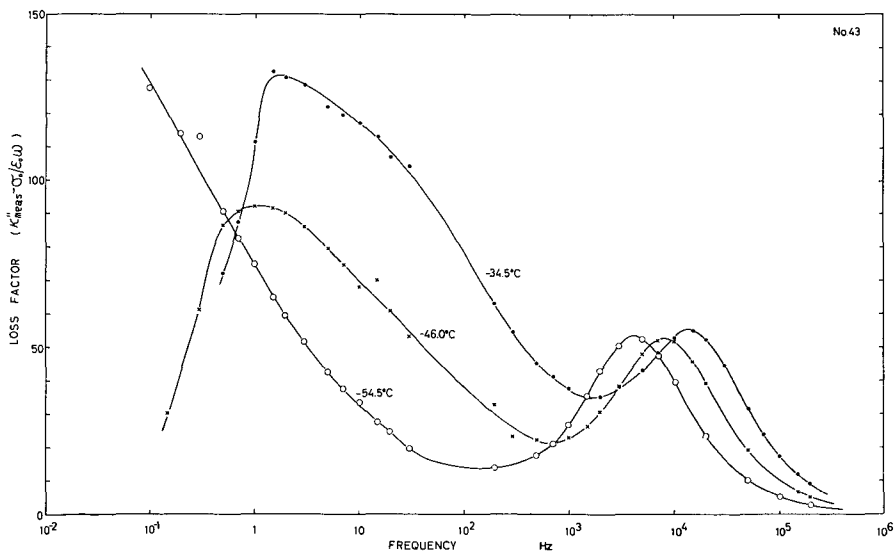
第5図 Cole-Cole プロット。縦軸の誘電損失は、測定された誘電損失から直流損失を差し引いてある。試料は No. 43 である

が第4図に見られるごとく、1Hz以下の低周波領域では電気伝導度は一定値に近づいているので、この曲線を外挿することによって近似的に直流電気伝導度 σ_0 を求めることができる。 σ_0 の値の物理的意味については第V節で論議する。

IV. 誘電緩和時間の決定法

既に述べたごとく、測定された誘電損失には、高周波領域と低周波領域における誘電緩和に起因する損失の他に、直流伝導に起因する損失が含まれている。直流損失は、一般に、誘電緩和時間を誘電損失の周波数特性から求める時、真の値よりも長く見積もらせる原因の一つとなる。前節で述べたように、直流伝導度は近似的にはあるが低周波領域での測定結果から求めることができる。第6図には、このようにして求めた直流損失の影響を除いた誘電損失の周波数特性曲線を示した。 10^4 Hz付近には誘電損失の明瞭な極大が現われ、その位置は温度が低くなると低周波側に移動する。また、1Hz付近の超低周波領域にも極大が現われている。この超低周波領域の極大は、測定周波数を 10^{-1} Hzまで広げて初めて観測されたものである。高周波分散の緩和時間を求める時、論文IIでは誘電損失の極大に対応する角周波数の逆数 ($=1/2\pi f_m$) として計算した。しかし、實際上、極大の位置の判定は周波数特性曲線の上からはそれ程正確にはできない。ことに、ここで取り扱っているKCl氷のように二つ以上の分散機構が接近した周波数領域に存在する場合には、測定された分散曲線の上には両方の効果が重畳して観測される。そこで、緩和時間を求める時の分散周波数 f_m の正確な判定が困難になる。そのような判定誤差をできる限り少なくするために、次のような方法を試みた。

誘電率が単一緩和時間の分散を示す時、その誘電分散は、分散機構の如何にかかわらず、形式的には Debye の式で表現されることが理論的に示されている⁴⁾。KCl氷の高周波分散も、Cole-Cole プロットの円の中心が殆んど κ' 軸上にあるから、単一の緩和時間を持つ Debye



第6図 誘電損失の周波数特性。試料は No. 43 である

の式で表現されうるのであろう。今、 $\omega\tau \gg 1$ および $\omega\tau \ll 1$ の時の誘電率を、それぞれ、 κ'_∞ と κ'_0 とすると、Debye の式は次のように書き表わされる⁵⁾。

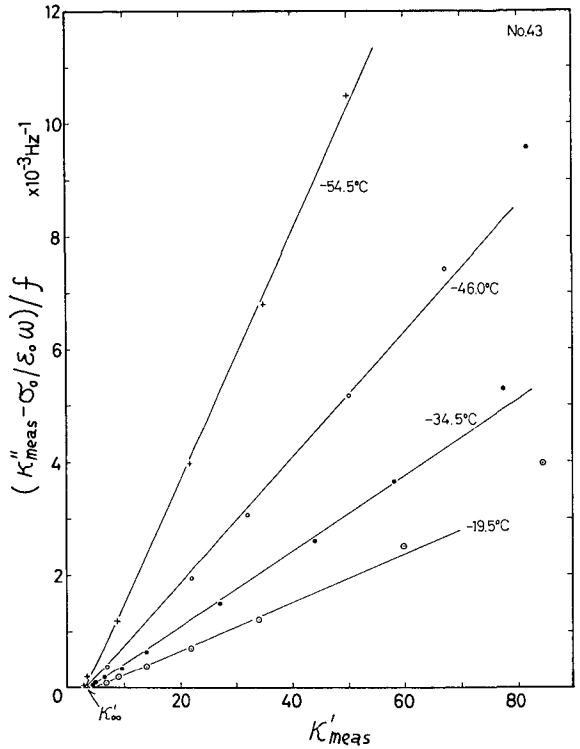
$$\kappa^* = \kappa'_\infty + \frac{\kappa'_0 - \kappa'_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (1)$$

ここで、 κ^* は複素誘電率で、 $i = \sqrt{-1}$ である。実測される誘電率 (κ') と誘電損失 (κ'') が、 κ^* の、それぞれ、実数部と虚数部であることを考慮すると、第(1)式は、次の二つの式に分解される⁶⁾。

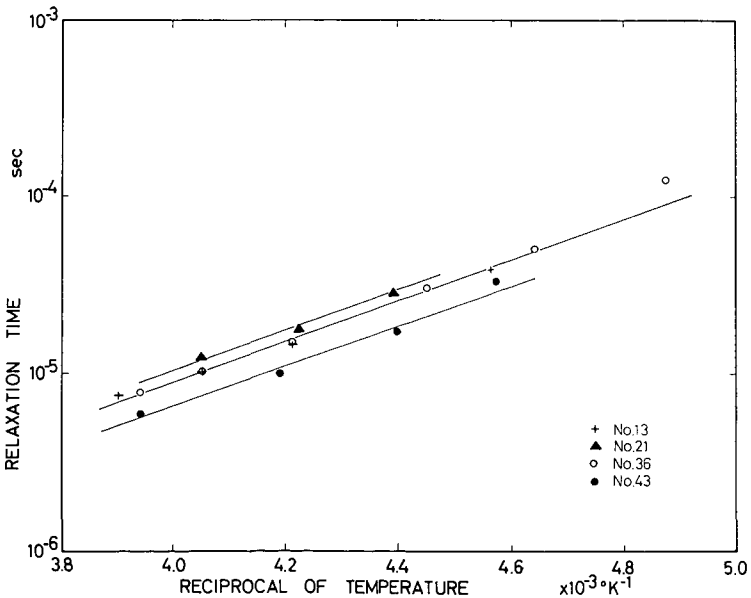
$$\kappa' - \kappa'_\infty = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\kappa''}{\omega} \quad (2)$$

$$\kappa'_0 - \kappa' = \tau \cdot (\kappa''\omega) \quad (3)$$

これは、 κ' と κ''/ω 、あるいは、 κ' と $\kappa''\omega$ に関する直線の関係を表わす式であるから、直線の勾配を求めることによって、緩和時間 (τ) を計算することができる。この方法は、厳密に第(1)式を満足する τ を、グラフの直線性から求めうという利点を持っている。



第7図 $(\kappa''_{\text{meas}} - \sigma_0/\epsilon_0\omega)/f$ と κ'_{meas} の関係
試料は No. 43 である



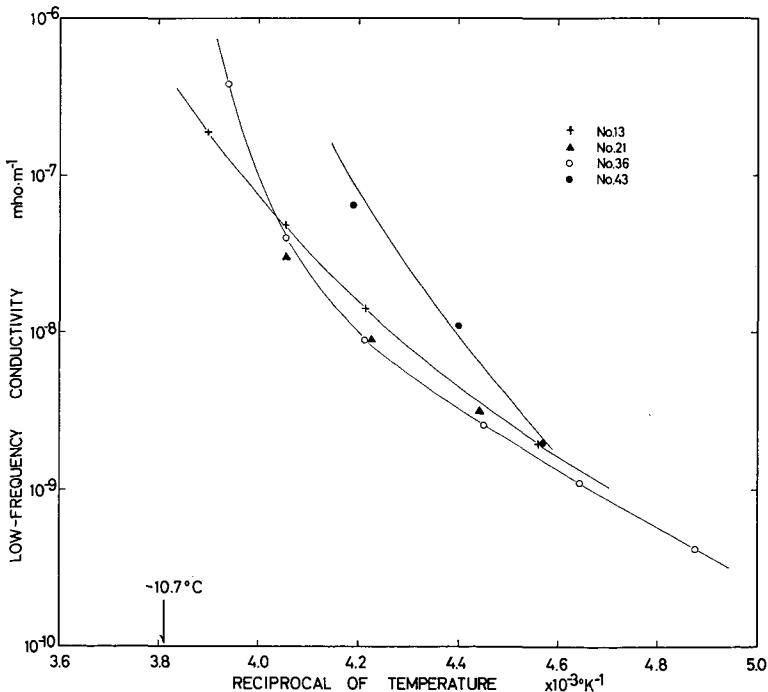
第8図 誘電緩和時間と絶対温度の逆数との関係

計算は主に第(2)式を用いて行なわれた。第7図に、試料 No. 43 の場合の例を示す。直線性は、誘電率が約 70 位までは良く成り立っている。第8図には、このようにして求められた緩和時間と温度の逆数との関係の数例が描いてある。直線の勾配から計算した活性化エネルギーの値は、平均すると 5.26 kcal/mole となった。この値は、論文 II で求めた値よりも約 20% 小さい。

V. 低周波電気伝導度

今までの議論では、直流電気伝導度 σ_0 として、低周波領域での測定から外挿して求めたものを用いた。しかし、この σ_0 は、通常の純粋で均質な物質の真性直流伝導度とは異なり、KCl 氷という不均質混合物が示す電気伝導から周波数依存成分を差し引いた見かけの直流伝導度である。従って、この σ_0 はここでは低周波伝導度と呼ぶことにする。

状態図に示されるように、添加した KCl が全て固相の KCl 結晶となって氷の中に分散しているならば、KCl 結晶の体積電気伝導度は氷のそれに比べて無視できる程小さいから、KCl 氷の σ_0 は KCl 添加量の増加とともに減少するはずである。ところが実測してみると、 σ_0 の値は逆に濃度とともに増加する傾向にある。これは、KCl 粒子の体積伝導は寄与しないが、分散している KCl の微結晶と氷との界面を伝わる電気伝導の寄与が、KCl 濃度の増加とともに増えたためであると考えられる。KCl の混入によって氷の結晶格子のなかに格子欠陥が増え、それが伝導度を増加させる可能性も考えられるが、これよりも表面伝導による効果の方が大きいであろう。



第9図 低周波伝導度 (σ_0) と絶対温度の逆数との関係

第9図には、このような低周波伝導度が温度の逆数に対して目盛ってある。図に見られるように、温度が高い程 σ_0 の増加の割合が激しくなっている。純氷の直流伝導度をこの図に描くと直線になることが知られているが⁷⁾、図の上で温度が共融温度 ($10^3/T=3.81^\circ\text{K}^{-1}$) に近づく程、直線関係からずれているのは温度が上昇して共融点に近づくとともに氷と KCl 微結晶との界面にある分子の易動度が大きくなり、電気伝導に寄与するようになるためであろう。熱的測定に基づく状態図によれば、液相の KCl 溶液は共融温度以下では存在しないはずであるが、極めて微量の擬似液膜 (Liquid-like layer) は KCl 結晶と氷との界面に存在し、それが共融温度以下の電気伝導に寄与しているものと考えられる。

この論文に関する論議、および、原稿の校閲をして下さった本研究所の黒岩大助教授に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) 前野紀一 1970 塩化カリウム氷の誘電分散 I. 低温科学, 物理篇, **28**, 1-15.
- 2) 前野紀一 1970 塩化カリウム氷の誘電分散 II. 低温科学, 物理篇 **28**, 17-22.
- 3) Handbook of Chemistry and Physics, 1968 The Chemical Rubber Co., Cleaveland, 48th Ed., D-93.
- 4) van Beek, L. K. H. 1967 Dielectric behaviour of heterogeneous systems. *In Progress in Dielectrics* (J. B. Birks and others, ed.), London Heywood Books, London, **7**, 71-114.
- 5) Debye, P. 1929 Polar molecules. Dover Pub., Inc., New York, Chap. V, 32 pp.
- 6) Cole, R. H. 1955 On the analysis of dielectric relaxation measurements. *J. Chem. Phys.*, **23**, 493-499.
- 7) Bradley, R. S. 1957 The electrical conductivity of ice. *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 687-691.

Summary

The dielectric properties of ice containing KCl in a high concentration were investigated in the range of the frequency from 10^{-1} to 2×10^5 Hz and of the temperature below the eutectic point of the KCl-Ice mixture.

When the concentration of KCl in ice exceeded 10^{-2} M, two types of dielectric dispersion were observed around the frequencies of 1 Hz and 10^4 Hz as shown in Figs. 5 and 6. The main purpose of the present paper is to inquire into the dielectric dispersion which appears in the high frequency range. As seen in Fig. 5 the plot of the complex dielectric constants measured at high frequencies showed a well-defined semi-circular form having its center on the real axis, implying the single-relaxation mechanism represented by the Debye formula. Eliminating the influence of the direct current conduction from the observed values of dielectric loss factor, the calculation of the relaxation time was made from the Debye's equation (Fig. 7). The activation energy associated with the high frequency dispersion was obtained as 5.26 kcal/mole.