



Title	塩化カリウム氷の誘電分散 IV : 低濃度氷の誘電分散
Author(s)	前野, 紀一; MAENO, Norikazu
Citation	低温科学. 物理篇, 30, 1-8
Issue Date	1973-03-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18193
Type	departmental bulletin paper
File Information	30_p1-8.pdf



塩化カリウム氷の誘電分散 IV*

— 低濃度氷の誘電分散 —

前野 紀 一

(低温科学研究所)

(昭和 47 年 10 月受理)

I. 序 論

KCl 氷の中の KCl は KCl-H₂O 系の共融温度 (-10.7°C) より低い温度領域では液相としては存在できず、電気伝導度の小さい固体粒子となって氷の中に分散している。このような試料は不均一混合誘電体とみなすことができる。この温度領域における KCl 氷の誘電的性質を調べてみると、その誘電率や誘電損失の値は一般に純氷の値よりも大きい^{1), 2)}。特に KCl 濃度が 10⁻²M 以上の氷になると、周波数が 10⁴ Hz 付近の高周波域と 10² Hz 以下の低周波域とで異なった誘電分散が観測された。この高周波域における誘電分散は、純氷における H₂O 分子の回転に起因する Debye 型の分散が現われる周波数域よりもかなり高周波側に観測された。著者は 10⁻²M 以上の KCl を含む氷を「高濃度 KCl 氷」と名付け、その誘電的性質を論文 III³⁾ に報告した。高周波域の分散はほとんど完全に Debye の式で表示することができ、緩和時間の温度特性から求めた見かけの活性化エネルギーは 5.26 kcal/mole であった。

前論文 II¹⁾ の第 2 図に示したごとく、KCl 濃度が 10⁻²M よりも低くなると誘電率の分散は大きくなりかつ非常に複雑な様相を示すようになる。誘電率と誘電損失の値は濃度が 10⁻³M 付近で極大値に達し、濃度がそれ以上となってもまたそれ以下となっても減少して純氷の値に近づく。言い換えると、誘電率などの値は単純に KCl 濃度には比例しない。

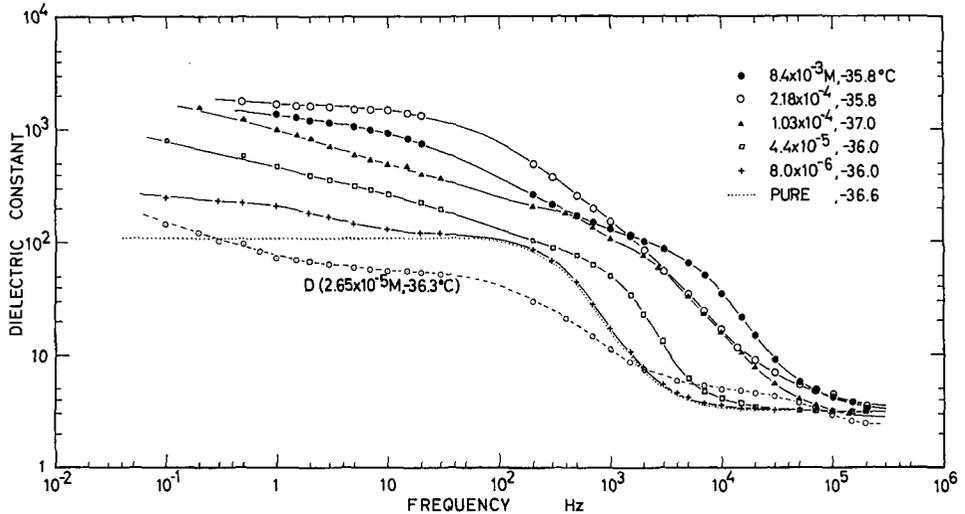
この論文では、濃度が 10⁻²M 以下の「低濃度 KCl 氷」の誘電的性質を広い周波数領域 (0.1 Hz ~ 2 × 10⁵ Hz) と温度領域 (-100 ~ 0°C) で測定した結果を報告する。氷試料の作製方法は論文 III の場合と同じである。しかし、濃度が 10⁻²M 以下の KCl 氷は多結晶ではあるが 10⁻²M 以上の場合とは異なり透明で、巨視的な液泡や気泡は含まれていない。氷試料の KCl 濃度は電気測定の終了後電極から試料を取り出して融解し、その電気伝導度を測定して求めた。伝導度の測定には東亜電波社の CM-2A 型伝導度計を使用した。電気測定に用いた測定器類は全て論文 III の場合と同じである。

II. 誘電特性の濃度および温度による変化

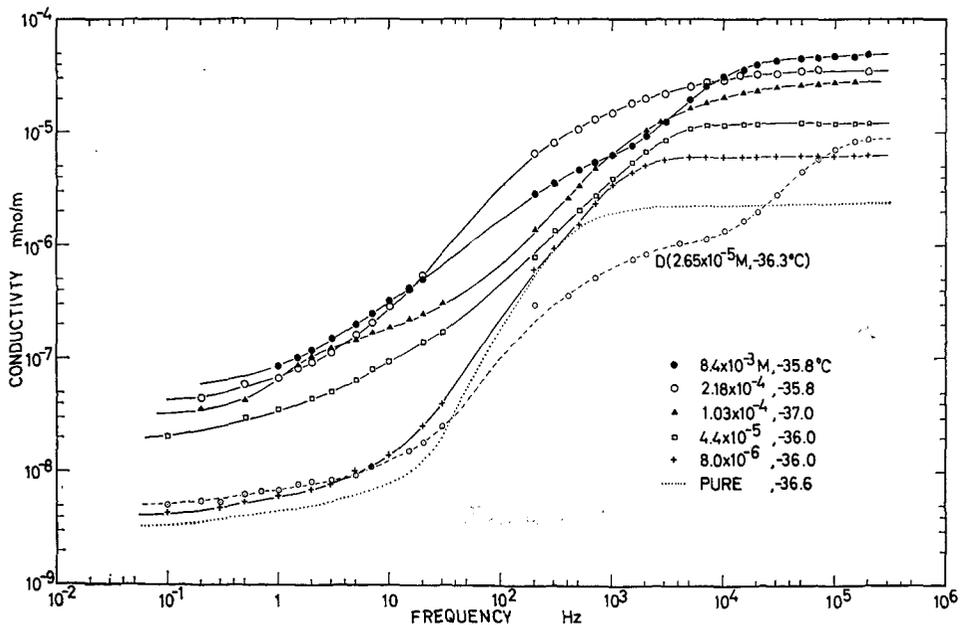
第 1 図と第 2 図には、低濃度 KCl 氷の誘電率および電気伝導度を周波数と濃度の関数と

* 北海道大学低温科学研究所業績 第 1215 号

してプロットした。測定温度は試料ごとに少し異なるが大体 -36°C である。第1図に点線で示した純水の誘電率は $5 \times 10^3 \text{ Hz}$ から 10^2 Hz にかけて急激な分散を示しているが、これは衆知のごとく Debye の分散式で正しく表わすことができる。KCl が添加されると誘電率の値は増す。KCl 濃度が $8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ の曲線から理解されるように、KCl 濃度が低い時 KCl の影響は 10 Hz 以下の超低周波領域にしか現われず、それ以上の周波数では純水とあまり変わらない。しかし、濃度の増加とともに影響は次第に高周波側に広がり誘電率の値も増加する。例えば、濃

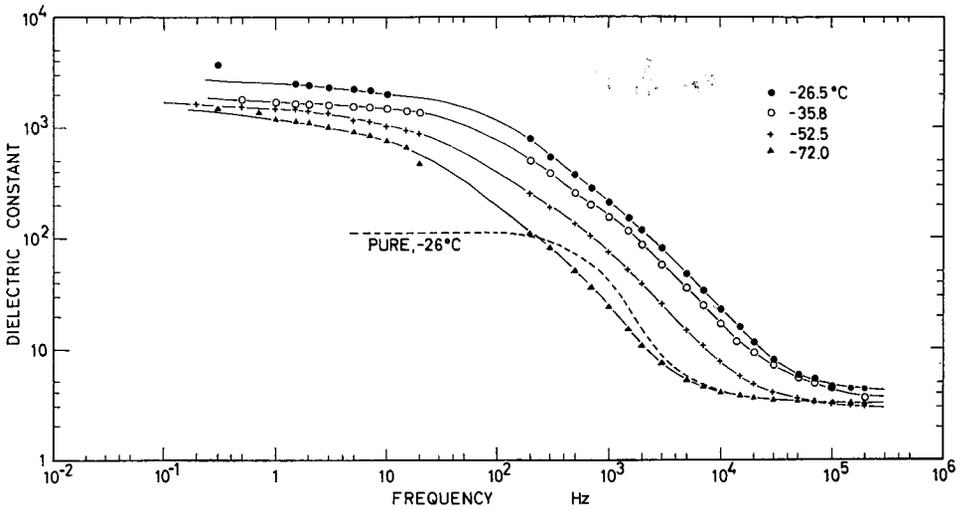


第1図 誘電率の周波数特性。パラメーターは KCl 濃度である。曲線 D については本文参照

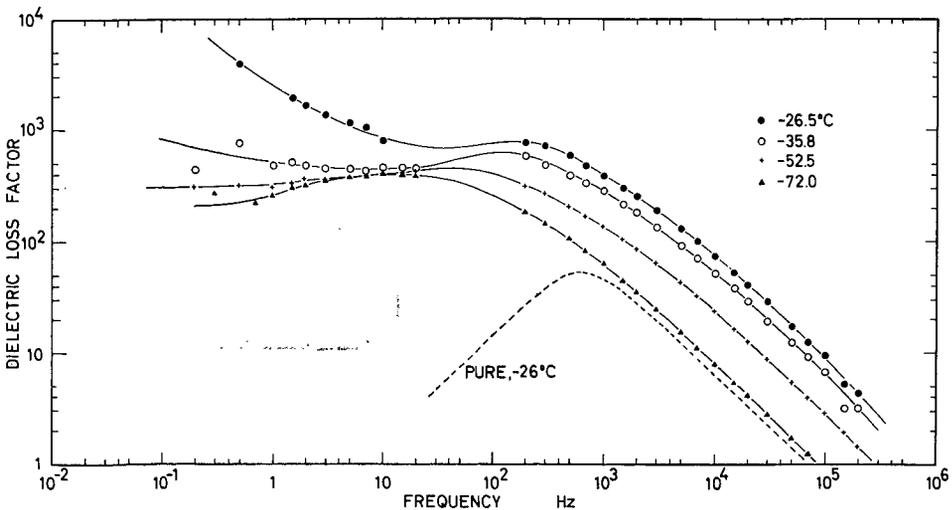


第2図 電気伝導度の周波数特性。パラメーターは濃度である。曲線 D については本文参照

度が $2.18 \times 10^{-4} \text{ M}$ の時の誘電率は 10^4 Hz 付近から周波数の低下とともにどんどん増加し 1 Hz 付近で約 1,800 という大きな値に近づいている。このように低濃度 KCl 氷が示す誘電分極の分散周波数領域は著しく広く、かつその静電的誘電率の値も 10^{-2} M 以上の高濃度 KCl 氷に比べて大きい。しかし、この超低周波領域に及ぶ分散は、KCl 濃度が更に増して $8.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ の氷になると逆に減少する。論文 III の第 3 図に示したごとく、KCl 濃度がもっと増加して $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ M}$ になると低周波域の誘電率の値はもっと小さくなる。このような 10^2 Hz 以下の超低周波誘電率の極大の現われる KCl 濃度を正確に決定することはできなかったが、 $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ の間にあることはほぼ確実である。この濃度範囲は前に求めた結果と一致する^{1),2)}。以上の誘電率の周波数および濃度に対する関係と似た関係は、第 2 図の電気伝導度の周波数特



第 3 図 濃度が $2.18 \times 10^{-4} \text{ M}$ の KCl 氷の誘電率の周波数特性。パラメーターは温度である



第 4 図 濃度が $2.18 \times 10^{-4} \text{ M}$ の KCl 氷の誘電損失の周波数特性。直流損失が差し引いてある

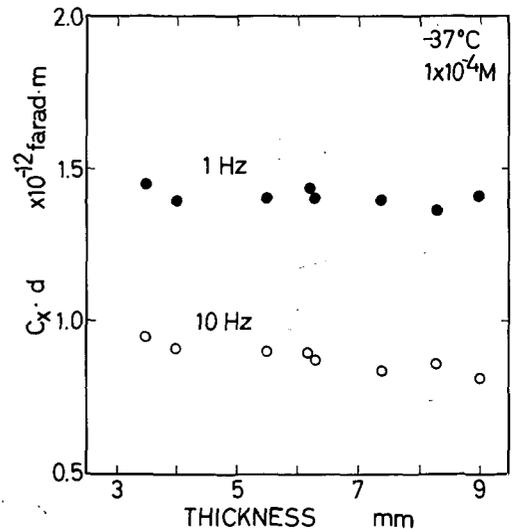
性の上にも現われている。

低濃度 KCl 氷の濃度との関係は大體以上のものであったが、濃度が $10^{-5}M$ かそれ以下になると誘電率の値が KCl を全く含まない純氷の値よりも小さくなることが時々あった。第1図と第2図に曲線 D として示したのがそのような試料の一例である。この試料は $2.65 \times 10^{-5}M$ の KCl を含んでいる。したがって、本来ならば誘電率は純氷よりも大きいはずである。ところがそのような試料の結晶組織を調べてみると、他の試料が数十個から数百個の結晶粒から成り立っているのに比べてこの試料は全体で2~3個の少数の結晶粒で構成されていることがわかった。多結晶氷とはいっても試料に含まれる巨視的結晶粒界は極めて少ないのである。したがって、小さな誘電率を示すこのような現象は KCl を含む単結晶氷自身の誘電的性質によるのではないかと考えられる。著者は、この点に関してより詳しい実験を行ない結果は別に報告した⁴⁾。

第3図は、KCl 濃度が $2.18 \times 10^{-4}M$ の試料について温度を変えた時の誘電率の周波数特性を示したものである。分散域は温度の低下とともに低周波側にづれていく。第4図は同じ試料の誘電損失の周波数特性である。縦軸の誘電損失には、直流伝導に起因する損失を差し引いた値が目盛ってある(計算に使った直流電気伝導度は0.1Hzまでの伝導度測定から外挿して求めた)。図に見られるごとく、誘電損失は周波数が低下すると大體それに逆比例して増加し、 $10 \sim 10^2 Hz$ 付近で不明瞭ではあるが極大値を示し、かつその位置は温度低下とともに低周波側にづれていくように見える。図に示した $-26^\circ C$ における純氷の誘電損失曲線に比べると、KCl 添加の影響が如何に大きいか理解されるであろう。

III. 試料の厚さおよび結晶粒径に対する関係

氷の中に分散している KCl がどのように分極機構に寄与しているかを知るためには先ず試料の内部の分極の一様性を検討しておく必要がある。そのためには、試料の厚さによって誘電率の値が変わるかどうかを調べてみればよい。第5図には測定されたキャパシタンスと試料の厚さとの積 ($C_x \cdot d$) を厚さ (d) に対して目盛った。試料の温度および KCl 濃度はそれぞれ $-37^\circ C$ と $1 \times 10^{-4}M$ 付近で、周波数は黒丸が 1Hz、白丸が 10Hz である。図から明らかなように、 $C_x \cdot d$ の値は大體一定とみなすことができる。すなわち、 C_x と d は逆比例の関係にあり、したがって C_x から計算される誘電率は試料の厚さには依存しない。このような関係は他の濃度の氷についても確かめられた。Steinmann⁵⁾ によると、HF を含む単結晶氷でも低周波領域で大



第5図 キャパシタンス (C_x) と試料の厚さ (d) の積 $C_x \cdot d$ の d に対する関係。試料の KCl 濃度および測定温度は一々記してないが、 $0.7 \sim 1.5 \times 10^{-4}M$ および $-36.5 \sim -37.8^\circ C$ の間にある

きな誘電率が観測されるが、その値は試料の厚さに比例して増加する。彼は、そのような誘電分極は試料・電極間の電極分極として Macdonald⁶⁾ の理論で定性的に説明されると考えた。KCl 氷においても、結晶粒界を全く含まない単結晶氷を作製すれば HF 氷と同じような厚さに依存する誘電分極が観測される⁴⁾。したがって、第 5 図の結果からは、多結晶 KCl 氷の誘電分極が単なる電極分極ではなく、試料内部、特に結晶粒界に原因があり、しかも電極間に挟まれている結晶粒の数が十分多い場合、試料の厚さには依存しないということができる。

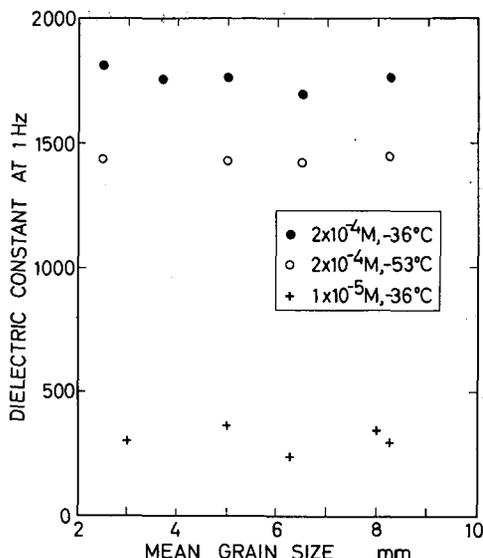
低濃度 KCl 氷の誘電分極が電極界面ではなく結晶粒界で起るものとすれば、誘電率の大きさは結晶粒界の多少、言い換えると結晶粒径の大小によって影響を受けるであろう。この点を調べるために結晶粒径に対する誘電率と電気伝導度の依存性が測定された。

第 6 図には 1 Hz で測定された誘電率と平均の結晶粒径との関係を示す。図に見られるように、誘電率の値は結晶粒径にはほとんど依存せず、温度と KCl 濃度で決定する。電気伝導度の値も結晶粒径に依存しない。これらの実験結果は、誘電分極機構が結晶粒界にあるという考えと一見矛盾するように見える。しかし、第 6 図において平均結晶粒径が最も大きい 8 mm の試料でも約 21 個の結晶粒が電極 (直径 37.0 mm) に接触しているから、この程度に粒界が含まれておれば数百～数千という誘電率を与える分極機構が十分粒界に内在し、それ以上粒界が増えても誘電率の値は増加しないのであろう。ところで、粒径が非常に大きくなり試料全体が 2～3 個の結晶粒から構成されるようになると、粒界の寄与は少なくなりその誘電分極は単結晶の分極機構で説明されなければならない。この例が第 1 図の曲線 D なのである。

IV. 低周波電気伝導度の活性化エネルギー

多結晶の KCl 氷を融かした水溶液の化学分析によると⁴⁾, K^+ イオンと Cl^- イオンが等量含まれている (測定はイオン選択性電極法で行なわれた)。また, KCl 水溶液から注意して成長させた単結晶氷の中には Cl^- イオンしか含まれておらず, K^+ イオンは存在しない。このことから, 多結晶 KCl 氷では KCl は結晶粒内部の微量の Cl^- を除きほとんど全てが結晶粒界に偏析していると考えられる。このような KCl は結晶粒界の電気伝導度を増加させるであろう。

第 7 図は, 3 種類の濃度の KCl 氷の 0.1 Hz における電気伝導度を絶対温度の逆数に対して目盛ったものである。約 $-53^{\circ}C$ ($4.55 \times 10^{-3} K^{-1}$) 以上の温度では大体直線にのっていると



第 6 図 誘電率と平均結晶粒径との関係。測定周波数は 1 Hz である。試料の濃度の表示は第 5 図の場合と同様で、 $2 \times 10^{-4} M$, $1 \times 10^{-5} M$, $-36^{\circ}C$, $-53^{\circ}C$ の意味はそれぞれ $1.6 \sim 2.3 \times 10^{-4} M$, $0.95 \sim 1.4 \times 10^{-5} M$, $-35.5 \sim -36.4^{\circ}C$, $-52.4 \sim -53.4^{\circ}C$ の範囲にあるということである

みなすことができるので、その見かけの活性化エネルギーを求めると $E_{\text{Low}} = 17.5 \text{ kcal/mole}$ となる。この値は、 Cl^- イオンが結晶格子に捕りこまれている単結晶氷において求められた値 (6.1 kcal/mole)⁴⁾ よりも、また純氷において求められた値 (12.3 kcal/mole)⁷⁾ よりも大きく、電気伝導を担う機構の異なることを示唆している。すなわち、結晶粒界が電気伝導に大きい役割を演じているのである。

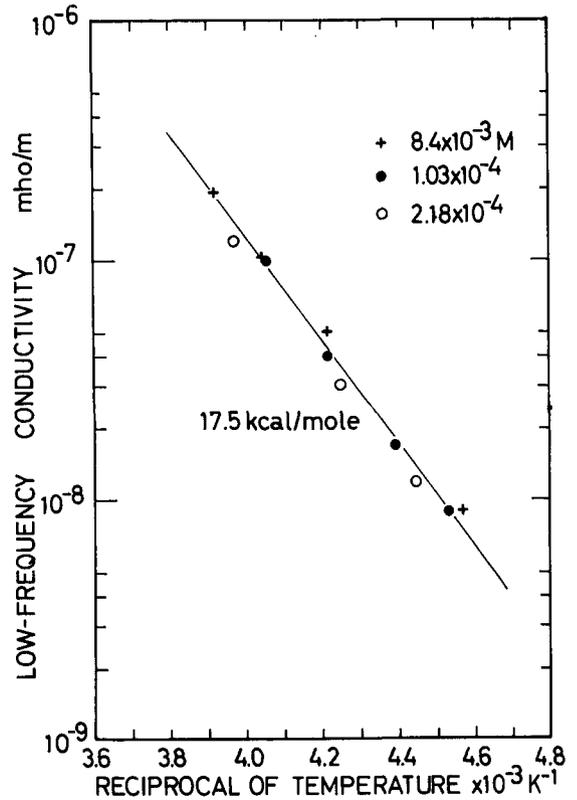
V. 考 察

以上の測定結果から、低濃度 KCl 氷においては共融点以下の温度でも純氷よりはるかに大きな誘電率を生ずるが、その原因は主として試料の結晶粒界に偏析した KCl であることが明らかにされた。極微量の KCl が氷の結晶粒界においてどのように偏析しているかは非常に興味のある問題であるが、今のところ詳しいことは解らない。しかし、上述の電

気伝導度の増加は KCl の添加によってある種の可動荷電体が結晶粒界付近に多量に生じたためであると解釈される。そのような荷電体は印加交流電場の周波数が低い時には電場に追従して移動し、上に述べたような低周波における電気伝導と分極を引き起すものと考えられる。電場の周波数が高くなると電場に追従できる荷電体の数が次第に減少し、誘電率の分散が観測される。そのような分散を引き起こす緩和機構は大変複雑であると考えられる。

印加交流電場の周波数が非常に高くなると誘電分散は観測されなくなり、第 2 図に示したように電気伝導度の値は一定値になる。第 8 図にはこの高周波電気伝導度と絶対温度の逆数との関係を描いた。ほぼ直線関係が得られるので、その活性化エネルギーを見積ると平均 5.3 kcal/mole となった。この値は第 7 図の低周波電気伝導度から得られた値と大変異なるので、高周波伝導には低周波伝導と明らかに異なる機構が関与しているはずである。Jaccard⁸⁾ によると、HF 濃度の高い単結晶氷の高周波電気伝導に寄与するのは、主に HF の添加によって生じた L 欠陥で、その移動のための活性化エネルギーは 5.3 kcal/mole と見積られている。上に求めた値がこの値に非常に似ていることから、多結晶の KCl 氷においても微量の Cl^- イオンは結晶格子の中に入りこみ L 欠陥を生じることによって高周波電気伝導に寄与しているとも考えられるが、詳細は明らかでない。

氷が微量の KCl を含むと、その誘電的性質が大きく変るという事実は、既に Smyth と



第 7 図 低周波電気伝導度と絶対温度の逆数との関係

Hitchcock⁹⁾によって報告されている。彼等は 2×10^{-4} MのKCl水溶液を誘電率測定用セルの中で凍結し、 $3 \times 10^2 \sim 6 \times 10^4$ Hzの周波数で誘電率の測定を行なったところ、その値が純水の値に比べて非常に大きくなることを見出した。またその偏差は、試料の温度を上げながら測定する場合よりも下げながら測定する場合の方が大きいことに注意した。彼等はこのようなヒステリシスはKCl氷の内部で熱平衡が達成されるために長時間要するためであると考えた。著者は、試料を一定温度に保つ時間を1~1.5時間にして同様な測定を繰り返したが、彼等のようなヒステリシスはほとんど観測されなかった。

VI. 結 論

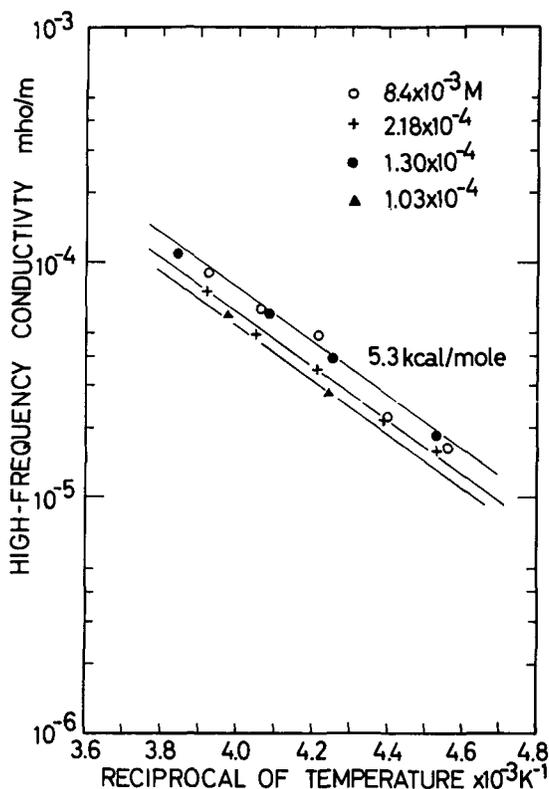
濃度が 10^{-2} M以下のKClを含む多結晶氷について、誘電的性質を周波数、濃度、温度、結晶粒径および試料の厚さ

の関数として測定した。多結晶氷の場合、KClは主として結晶粒界に偏析して低周波誘電率と電気伝導に寄与していると考えられるが、粒界における分極機構にまで深く立ちいることはできなかった。この粒界分極は平均の結晶粒径が8 μ m以下の時、粒径すなわち粒界面積に依存しないことが示された。しかし、試料が2~3個の大きな結晶粒で構成されるようになると低周波誘電率の値は純水の値よりも減少する。

終りに、この論文の原稿の校閲および議論をして下さった黒岩大助教授に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 II. 低温科学, 物理篇, **28**, 17-22.
- 2) Maeno, N. 1972 Dielectric properties of KCl ice. *J. Appl., Phys.*, **43**, 312-316.
- 3) 前野紀一 1971 塩化カリウム氷の誘電分散 III. 低温科学, 物理篇, **29**, 1-10.
- 4) 前野紀一 1972 塩素を含む単結晶氷の誘電的性質. 低温科学, 物理篇, **30**, 9-21.
- 5) Steinemann, A. 1957 Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen II. *Helv. Phys. Acta*, **30**, 581-610.
- 6) Macdonald, J. R. 1963 Theory of ac space-charge polarization effects in photoconductors, semiconductors, and electrolytes. *Phys. Rev.*, **92**, 4-17.
- 7) Bradley, R. S. 1957 The electrical conductivity of ice. *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 687-691.



第8図 高周波電気伝導度と絶対温度の逆数との関係

- 8) Jaccard, C. 1959 Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace. *Helv. Phys. Acta*, **32**, 89-128.
- 9) Smyth, C. P. and Hitchcock, C. S. 1932 Dipole rotation in crystalline solids. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4631-4647.

Summary

The dielectric properties of polycrystalline ice containing KCl (less than 10^{-2} molar concentration) were measured at temperatures below the eutectic point of -10.7°C as functions of frequency, concentration, temperature, grain size and thickness of a specimen. The frequency dependences of dielectric constant and conductivity measured at a given temperature are shown as functions of KCl concentration in Figs. 1 and 2. The dielectric constant and loss factor of a sample containing $2.18 \times 10^{-4}\text{M}$ of KCl are shown in Figs. 3 and 4, respectively. As seen in Fig. 4 the dielectric loss factor of this sample showed a very complex frequency dependence, indicating the existence of plural relaxation mechanisms.

Careful measurements were made to investigate whether the dielectric constant of KCl ice depended upon the thickness and grain size of a specimen. When the thickness of the specimen was changed between 3~9 mm, no dependences were observed as shown in Fig. 5, which suggests that the polarization may not be attributable to the electrode polarization. The plot of dielectric constant against grain size showed no dependences either in a range from 3 to 8 mm as seen in Fig. 6. The value of apparent activation energy estimated from the temperature dependence of low-frequency conductivity was 17.5 kcal/mole (Fig. 7).