



Title	Anomalous Electric Conduction in Polymer Insulating Materials: Analysis by Integrated Current
Author(s)	関口, 洋逸
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/101933
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (関 口 洋 逸)

論文題名

Anomalous Electric Conduction in Polymer Insulating Materials:
Analysis by Integrated Current
(高分子絶縁材料における異常な電気伝導：積分電流による解析)

論文内容の要旨

本論文では、低密度ポリエチレンとポリスチレンを取り上げ、誘電・絶縁材料における電気伝導現象を電流積分法 (Q-t法) により評価した結果を、高分子レオロジーの観点で考察した。

1章、2章で高分子誘電体論と高分子レオロジーの類似性やQ-t法の基礎について議論し、3章で高分子の誘電特性に、時間-温度 (t-T) 換算則、時間-電場強度 (t-E) 換算則が成立することを述べた。4章ではこれらの換算則が成立する物理的意味を考察し、さらに、5章で、長時間課電 (ここでは8h課電、16h短絡のサイクルを最大10回繰り返す) 時のデータの解析により、高分子における電気伝導の変化について考察を行った。

要約は以下の通りである。

高分子は、電気絶縁材料として広く使用されているが、その電気伝導機構は、高分子に電圧を印加した時に流れる電流値が極めて小さいため計測が困難であり、これまで十分に系統的な解析はできていない。本研究では、高次構造や分子鎖の運動などの高分子に特有の特徴を加味した高分子レオロジーの成果を参考にすること、および微小電流計測手法としてノイズ耐性の高いQ-t法を用いることにより、電気絶縁性高分子の電気伝導の解釈を試みた。

微小電流計による $I(t)$ の計測と比較して、Q-t法による $Q(t)$ の計測はデータのバラつきが小さく、データプロットの傾向が見やすくなる。この特長を活かし、まず、 $Q(t)$ から算出した電荷量比 ($R_c = Q(t) / Q(0)$ 、 $Q(0)$ は電圧印加直後の立ち上がり) にt-T換算則、およびt-E換算則が適用できることを示した。

t-T換算則、t-E換算則が成立する理由に、方形波電圧印加時の $I(t)$ あるいは $Q'(t) (= Q(t) - Q(0))$ ($I(t)$ の一階積分) がベキ関数で近似できることが挙げられるが、ベキ指数が T 、 E によって変化しないこと、ベキ指数の一定性はベキ関数に従う変化のプロセスが比較的単純であり、単一プロセスが時間依存性を支配していることを意味しており、分子挙動との関連が示唆される。そこで、電荷注入に基づく伝導を電荷の運動方程式とみなし、摩擦項に非整数階微分 (Fractional Calculus) を適用し、ベキ関数型の表式を得た。現象論的には、電荷の受ける摩擦項に粘弾性 (遅延) 効果を含めることと等価である。

また、長時間課電の代替として、333 K、 $8 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$ において、8hという比較的長時間の課電を繰り返す行い、課電履歴の影響を評価した。実験では、電極の材質と接触状態、LDPEの架橋・極性基変性・ナノフィラー添加の影響について調べた。電極の影響は、課電の初期には接触状態が大きく影響するが、課電サイクルを経るに従いその差異は軽減する。また、LDPEに与える化学的な変化である、架橋や極性基の導入は、電流の絶対値よりもベキ指数に影響を与える。さらに、ナノフィラーの添加は、電流の絶対値を大きく低減させる効果を示した。8hの課電データをよく観察すると、電気伝導が複数の伝導機構から構築されている可能性が推測できる。ここでは、異なるベキ指数を持つベキ関数の重ね合わせにより、実験データを再現できることを示した。分子の挙動との関連付けなどの詳細な検討は今後の課題であるが、高分子の特徴を加味した電気伝導の解釈に道を開いたと考えている。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （ 関 口 洋 逸 ）			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	井上正志
	副 査	教 授	今田勝己
	副 査	教 授	寺尾 憲
	副 査	准教授	浦川 理

論文審査の結果の要旨

本論文は、高分子の誘電・絶縁材料における電気伝導現象について、低密度ポリエチレン（LDPE）やポリスチレン（PS）を対象に研究を行ったものである。電流積分法（Q-t 法）を用いて得られた結果を、レオロジーの現象論を参考にベキ乗則を適用して解析し、高分子の伝導特性を体系的に評価している。本論文は全 6 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景や動機が説明されている。特に、高分子の誘電・絶縁材料における伝導現象の解明が重要である理由が明確に示されている。さらに、本研究の目的として、「高分子の誘電・絶縁材料の伝導現象をベキ乗則の観点から明らかにすること」「高感度伝導電流の観測を実現するために電流積分法（Q-t 法）を用いた実験装置を開発すること」の 2 点が端的に述べられており、研究の方向性が明確化されている。

第 2 章では、誘電体論とレオロジーの類似性について詳述されている。また、本研究で新たに開発された Q-t 法の概要と、その測定精度や適用範囲についても詳しく説明されている。

第 3 章では、試料の電荷の時間変化に対して、時間-温度（t-T）換算則および時間-電場強度（t-E）換算則が適用可能であることを示している。これらの換算則の成立は、電荷の時間変化がベキ乗則で記述でき、その指数（ベキ）が物質の種類のみ依存し、温度や電場の強度には影響されないことを示すものである。これは、伝導現象が普遍的な関数としてベキ乗則に従うことを世界で初めて実証した画期的な研究である。

第 4 章では、伝導現象に関する現象論を概観し、ベキ乗則をモデルとして非整数階微分を導入することの有効性について論じている。非整数階微分は、レオロジー分野では知られており、単純液体中での粘性摩擦を、不均質系などの粘弾性媒体中での摩擦として一般化する概念に対応する。本研究では、この理論を高分子の伝導現象に適用することで、新たな視点を提供している。

第 5 章では、8 回の繰り返し課電を通じて、物質依存性、電極の材質依存性、ナノ粒子の影響などを詳細に調査している。その結果、1 回目の課電では履歴の影響が顕著に現れることがあるが、8 回目の課電では履歴の影響がほぼ消失することを明らかにした。例えば、1 回目の課電では電極材質の違いによる影響が大きく見られるが、8 回目の課電ではこの材質依存性が消失し、ベキ乗則が収斂することが確認された。これらの結果は、伝導現象が基本的にベキ乗則に従うことを示す一方で、過渡的な履歴効果が一時的に観測されることを示唆している。さらに、この過渡的現象の起源として、電極近傍での二重層の形成や、不純物によるトラップサイトへの電荷の蓄積が考察されている。

第 6 章は研究の総括であり、本論文の成果がまとめられている。

以上のように、本論文は高分子絶縁材料の誘電・伝導現象について実験的に検証し、その物理的特性を系統的に明らかにしたものである。特に、ベキ乗則を用いた理論的解析と実験的検証を組み合わせた研究手法は、今後の高分子材料研究において新たな指針を提供する可能性が高い。これらの成果は、材料科学のみならず、工学的応用の観点からも極めて重要であり、本論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値を有すると認められる。