

Title	FT-IRによる誘電体中水分の状態分析
Author(s)	板橋, 悟; 林, 義記
Citation	電気材料技術雑誌. 1997, 6, p. 34-39
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/81566">https://hdl.handle.net/11094/81566</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## FT-IR による誘電体中水分の状態分析

板橋 悟、林 義記

日新電機株式会社 第1電力機器事業部 開発部  
〒615 京都市右京区梅津高畝町47番地

Investigation on State of Water in Dielectric Materials by Infra-Red Spectroscopy

Satoru Itahashi, Yoshinori Hayashi

Power Equipment Div.1 Development section  
Nissin Electric Co., Ltd.  
Umezu-Takase-Cho, Ukyo-Ku, Kyoto 615

Because the dielectric materials using for power apparatuses are deteriorated by humidity and moisture, it is necessary to discuss the effects of the water on the insulating materials. For discussing the mechanisms of the effects of water on electrical properties of the materials, the information of the state or situation of water in the materials is useful.

The measurement methods for states of water are the measurement of dielectric relaxation, NMR, IR spectrum, Raman spectrum at el. Especially, IR spectrum of water measured by FT-IR is easy to measure, and the sensitivity of FT-IR is sufficient for a little amount of water in the materials. This paper shows the IR spectra of water in several kinds of gases and liquids, and discusses the state of water in these materials.

キーワード 誘電体、水分、FT-IR

### 1. まえがき

電力機器に使用される絶縁材料には様々な種類があり、それぞれの性質に見合った部位に使用されている。これらの絶縁材料の良否は、電力機器の寿命を決定づけるものであり、一定の品質が保たれるよう厳しい管理が行われている。

絶縁材料の品質を維持するために、機器の製造工程上で最も注意が払われるのは、湿気や水分であろう。絶縁材料が吸湿した際の絶縁性の低下や劣化の度合いが著しいことは言うまでもない。

しかし、水分についてこれだけ注意を払っているにもかかわらず、絶縁材料中に水分がどの様な

状態・状況にあるかは、あまり知られていない。例えば、絶縁油の中に微量に混入した水分は、一分子ずつバラバラになっているのか、それとも、液体の水が絶縁油と分離して浮遊しているだけなのかといったことである。この様に絶縁材料中の水の状態について知見を得ることは、水分の影響を考察する上で重要な手がかりとなる。

通常、材料中に含まれる水分の測定は、その混入量を測定することが主であり、重量法やカルフィッシャー法などが用いられる。これに対して、水分の状態を測定する手段としては、誘電緩和、NMR、赤外スペクトル、ラマンスペクトル等がある<sup>(1)(2)</sup>。これらの測定方法は、水分子が水素結合

によって形成する分子レベルでの構造を解析する手段として使用されている。中でも、FT-IR 法による赤外スペクトルは、比較的簡単に測定が可能で、かつ、種々の材料中の微量水分（十数ppmオーダー）に対して十分な感度を有する利点がある。

本稿では、ガス絶縁機器および変圧器やコンデンサなどの油入機器を念頭に置き、種々の気体および液体誘電体について水分の赤外スペクトルを測定し、スペクトルの特徴に基づき、水分の存在状態を検討した。

## 2. 水の赤外スペクトルと状態との関係

### 2. 1. 水の三態の赤外スペクトル

水分子は赤外領域において3つの分子振動を有する。表1に、その分子運動と振動数の理論値とを示した。一般的な物質の場合、分子振動数はその物質固有であり、液体・固体・気体の各相において、赤外スペクトル（以下では単にスペクトルとする）の形状は変わらない。しかし、水分子は水素結合によって様々な立体構造を形成するため、それに伴い分子振動数が変化する。特に、 $\nu_3$ 振動、 $\nu_1$ 振動は、水素結合の方向と分子振動の方向とが一致す

表1 水分子の基本振動形態と吸収波数

Table1. Basic Vibration modes and IR bands of water molecule.

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
対称伸縮振動	変角振動	逆対称振動
3657cm <sup>-1</sup>	1595cm <sup>-1</sup>	3756cm <sup>-1</sup>

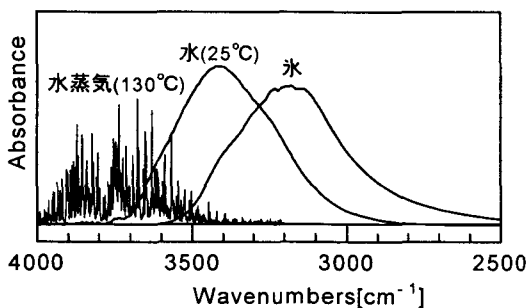


図1 水の三態の赤外スペクトル  
( $\nu_3$ 振動,  $\nu_1$ 振動)

Fig1. IR spectra of water, vapor and ice.

るため、スペクトルの形状変化が著しい。

水の状態が異なる代表例として、水の三態のスペクトル ( $\nu_3$ 振動と  $\nu_1$ 振動の領域) を図1に示す。同図において、水分子の状態とスペクトルの特徴とを関連づけると以下の様になる。

- 水蒸気

気体状態の水分子は、全ての分子が単分子として存在しているのではなく、一部は分子数個のクラスター水を形成している。4000~3400 cm<sup>-1</sup>の広範囲に分散する無数の線スペクトルは、気体状態の水分子もしくはクラスター水がお互いに独立した状態を反映している。

- 水

液体を形成する水分子は、お互いに水素結合し、最大数十個の水分子が集合した巨大なクラスター水を形成する<sup>(2)</sup>。このため、 $\nu_3$ 振動と  $\nu_1$ 振動は理論値よりも著しく低下し、振動形態の違いによる振動数の差がなくなる。その結果、3400cm<sup>-1</sup>付近にスペクトルのピークが現れる。さらに、クラスター水を形成する水分子は、様々な自由度でお互いに水素結合するので、スペクトルは滑らかな連続スペクトルとなる。

- 氷

固体の水分子は、隣接する4つの水分子に正四面体的に囲まれ結晶を形成する<sup>(2)</sup>。このため液体の水スペクトルよりも振動数が更に低下し、3200cm<sup>-1</sup>付近にピークが現れる。固体ではあるが、格子点にある水分子は熱運動によって回転するので、水素結合強度は連続的な分布となり、連続スペクトルとなる。

この様に、水分子のスペクトルは、水素結合によって形成される構造によって、形状とピークの位置に構造を反映した特徴が現れる。

これら水の三態のスペクトル形状と水分の状態との関係をまとめると、以下の3つの特徴が得られる。

- ①線スペクトル

水分子単体もしくはクラスター水は、周囲の分子と水素結合せず、各々が独立した状態にある。

- ②滑らかな連続スペクトル

水分子単体もしくはクラスター水は、周囲

の分子と水素結合した状態にある。

③ピークの位置

低波数側にあるピークほど、規模の大きなクラスター水を表す。

2. 2. 小規模クラスター水の赤外スペクトル

水の三態のスペクトルからスペクトルの特徴と水の状態との相関関係が得られる。これに加えて、水分子数個から成る小規模クラスター水についてスペクトルが観測されており、ピークの位置とクラスター水の構造とが対応づけられている。Kurashige等は、文献調査を行い、モノマー、ダイマー、トリマー及びポリマーについて、 $\nu_3$ 振動、 $\nu_1$ 振動の吸収波数を求めた<sup>(3)(4)</sup>。表2に各小規模クラスターのスペクトルが現れる範囲を示した。

2. 1項で述べた様に、スペクトルの形状によって水分子もしくはクラスター水の独立性が判断でき、表2によって小規模クラスターではあるが、大きさについても見当がつけられる。本稿では、この二つの観点から水の状態を検討する。

3. 試料および実験方法

3. 1. ガス中水分の測定方法及び試料

ガスに含まれる水分の測定には図2に示

表2 クラスター水の大きさと赤外スペクトルの領域  
Table2. Relation between size of water cluster and region of its spectrum.

モノマー	ダイマー	トリマー ポリマー
4000~3750 cm <sup>-1</sup>	3750~3530 cm <sup>-1</sup>	3530~3200 cm <sup>-1</sup>

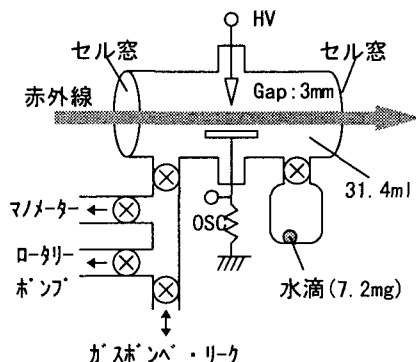


図2 ガス中水分測定用セル  
Fig2. IR cell equipment for the measurement of water in gases.

す気体測定用のセルを用いた。セル中には、針-平板電極(Gap: 3mm)がセットされており、部分放電発生前後の赤外スペクトルが測定できる。

赤外スペクトル(以下スペクトルとする)の測定にはIR8900(日本分光製)を用い、分解能0.5cm<sup>-1</sup>、積算回数64回で測定した。

セル中で気化させる水分は、45°Cにおいてセル内(31.4ml)が飽和する量(7.2mg)とし、混合させるガスは、窒素・酸素・SF<sub>6</sub>の3種類とした。

セル中にガスを導入する際には、重量を調整した水滴を固化させてセルを真空引きし、その後、セルをヒーターで暖めて水滴を蒸発させ、130°Cにおいて1気圧となるように各種ガスを注入した。

さらに、放電による水分状態の変化を観測するため、130°Cに保持したまま負極性もしくは、正極性の部分放電を30パルス発生させ、部分放電の繰り返し前後で赤外スペクトルを測定した。

3. 2. 液体誘電体中水分の測定方法及び試料

液体誘電体中水分のスペクトルの測定には、赤外線分光器標準の液体測定用セル(セル窓:

表3 水分の赤外スペクトルを測定した試料  
Table3. Samples used for measurements of the dissolved water.

飽和・不飽和炭化水素液体	
ヘキサ C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 	オクテン C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> 
芳香族炭化水素液体	
ベンゼン C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 	n-ブチルベンゼン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> 
安息香酸メチル C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub> 	ジオクチルフタレート C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 

CaF<sub>2</sub>, Gap:0.5mm)を用い、測定条件を分解能 4 cm<sup>-1</sup>、積算回数128回とした。

なお、液体誘電体中水分のスペクトルは、液体誘電体分子のスペクトルに重畳して現れる。このため、液体誘電体中水分のスペクトルは、水分を意図的に混入させた試料のスペクトルから、脱水処理を施した試料のスペクトルを差し引くことによって求めた。

水分の状態を観測する液体誘電体として、表3に示す試料を用いた。試料は、飽和・不飽和・芳香族炭化水素液体としており、組成が明らかで、単純な構造の分子を選択した。なお、芳香族炭化水素液体のジオクチルフタレートは、PCB代替油として使用された実績のある絶縁油である。

#### 4. 各種誘電体における水分状態の検討

##### 4. 1. 気体中水分の状態

気体中に含まれる水分が、実際に水蒸気として存在しているかどうかを確認することは、ガス絶縁機器への水分の影響を考慮する上で重要である。

試料として選択した3種類の気体中に含まれる水分のスペクトルを図3に示した。同図では、比較のために水蒸気のみを気化させた場合を(a)に示した。

水蒸気のみと(b)窒素中、(c)酸素中、(d)SF<sub>6</sub>中の水分スペクトルとを比較すると、ほとんど相違無く一致している。すなわち、これらの気体中では水分は水蒸気として存在していることが明らかである<sup>(5)(6)</sup>。

これらの気体を絶縁物として使用する場合は、当然ながら電圧が印加された状態であり、場合によっては部分放電も発生する。このような環境下においても、水分が図3に示した状態を維持するかどうかを確認した<sup>(6)</sup>。

SF<sub>6</sub>中で負極性部分放電を30パルス発生させた場合の、発生前後における水分のスペクトルを図4に示す。同図において、部分放電発生前後のスペクトル(a)(b)に相違は見られない。この傾向は、水分を含む窒素中、酸素中で負極性部分放電を発生させた場合でも同様であり、さらに、正極性部分放電の前後においても、水分のスペクトルに変化は現れなかった。

以上の結果から、ガス中の水分は、電圧が印加され、かつ、正負どちらの部分放電が発

生する状況下であっても、水素結合による何らかの特別な振る舞いをする事はなく、水蒸気として安定して存在していることが示される。

##### 4. 2. 液体誘電体中水分の状態

水分が混入し易く、かつ、除去が難しいのは液体誘電体である。鉱物油に代表される絶縁油は、無極性分子で構成されるため、水分は溶解し難く、室温における飽和水分量も数

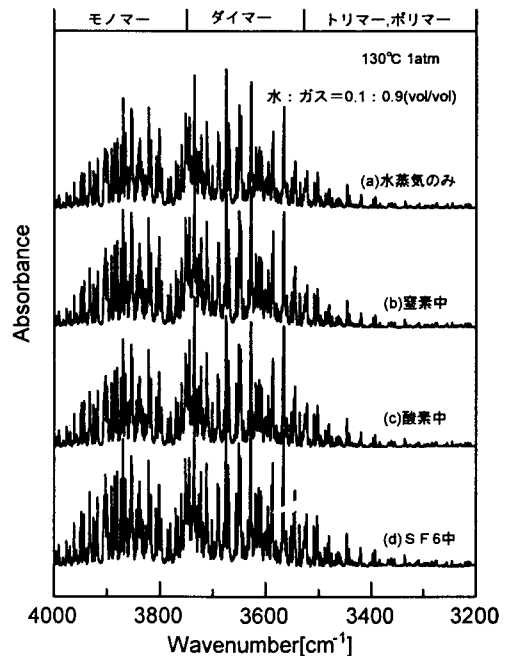


図3 各種気体中水分の赤外スペクトル  
Fig3. IR Spectra of water in several kinds of gases.

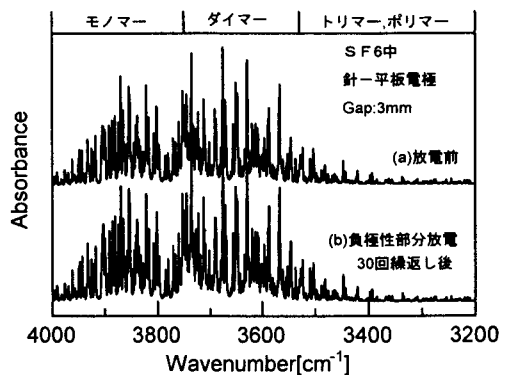


図4 負極性部分放電発生前後のSF<sub>6</sub>中水分の赤外スペクトル  
Fig4. IR Spectra of water in SF<sub>6</sub> gas before and after the negative partial discharge.

十ppm程度である。しかし、エーテル系の合成絶縁油等では、比誘電率を高くするために分子構造の中に極性基が含まれており、それに従って飽和水分量も数百～千ppmとなる。

この様に、液体誘電体の組成によって溶解し得る水分量が異なり、それぞれの誘電体で水分の状態も異なることが推測される。試料として選択した液体誘電体は、分子構造が明らかであり、その水分量も数十ppmから数千ppmまでの広い範囲に渡っている<sup>(7)(8)(9)</sup>。

飽和炭化水素液体の代表として選択したヘキサンについて、水分のスペクトルを測定した結果を図5に示す。同図において、水分のスペクトルは、線スペクトルで構成されており、水蒸気のスペクトルと類似性が高い。線スペクトルの現れる領域は、モノマーおよびダイマーの領域であることから、ヘキサン中の水分は、単分子や二分子の状態の水分が水素結合することなく誘電体中に拡散していると判断でき、いわゆる「自由水」と言える。

飽和炭化水素液体は構造的に無極性分子であるが、不飽和炭化水素液体は、二重結合または三重結合を有しており、弱いながらも分極した部分がある。不飽和結合の存在が水分の状態にどの様に影響するかを確認するため、不飽和炭化水素の代表として選択したオクテンについて、水分のスペクトルを測定した。その結果を図6に示す。

オクテン(図6)とヘキサン(図5)において、水分のスペクトルを比較すると、オクテン中水分のスペクトルは、ピークの現れる領域がダイマー、トリマーおよびポリマーの領域にシフトしており、スペクトル形状も連続スペクトルへと近づいている。すなわち、数分子程度のクラスター水が水素結合による拘束状態にあると言える。ヘキサンとオクテンの構造上の違いから、これらのクラスター水は、二重結合部分に水素結合していると判断できる。

以下では、極性基に水素結合した水分子またはクラスター水を「拘束水」と称することとする。

飽和・不飽和炭化水素液体では、分子分極は弱い状態であったが、分子分極の度合いが置換基によって積極的に変えられる芳香族炭化水素液体について水分のスペクトルを測定

した。

芳香族炭化水素液体として、ベンゼン、ブチルベンゼン、安息香酸メチルおよびジオクチルフタレート(DOP)を選択した。これらの液体誘電体は、基本的には疎水性液体であるため水との相溶性はないが、飽和水分量は数百～数千ppmにも達する。これらの液体誘電体中水分のスペクトルを図7に示す。

同図のスペクトルの特徴は、水蒸気スペクトルおよびヘキサン中水分のスペクトルとは全く異なり、ダイマーの領域に2つの滑らかなピークを持つ連続スペクトルとなることである。ヘキサンとオクテンとの比較で導かれた結果から、これらのスペクトルは芳香族炭化水素液体の極性基に水素結合した拘束水を表していると判断できる。

図5～図7に示した飽和、不飽和、芳香族炭化水素液体での水のスペクトルの比較から、液体誘電体中水分の状態は、次の様に考えることができる。

飽和炭化水素液体の様に、分子に分極構造を持たない場合は、水分子は誘電体分子と水素結合せず、単分子もしくは二分子状態で分散している。しかし、誘電体分子が極性基を

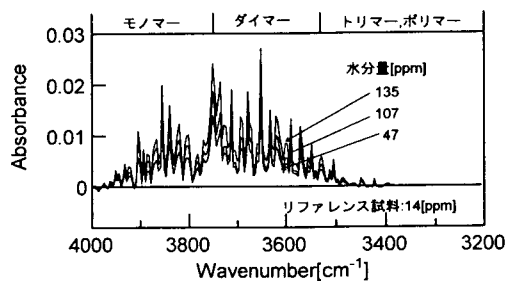


図5 ヘキサン中水分の赤外スペクトル  
Fig5. IR Spectra of water in Hexane.

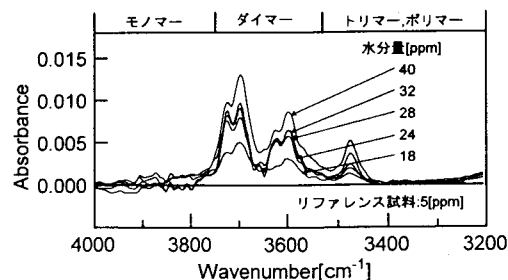


図6 オクテン中水分の赤外スペクトル  
Fig6. IR Spectra of water in Octene.

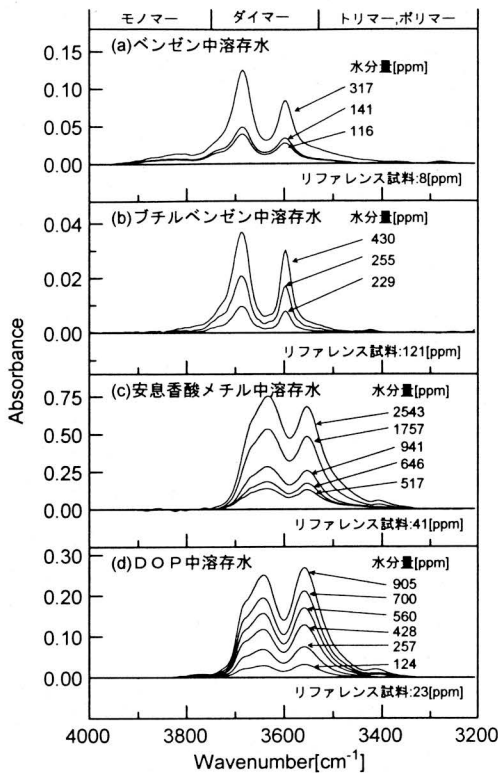


図7 芳香族炭化水素液体中水分の赤外スペクトル  
Fig7. IR Spectra of water in aromatic hydrocarbons.

持つ場合には、水分子は極性基と水素結合した拘束水として振る舞う。

## 5. まとめ

以上、気体および液体誘電体中水分について、その存在状態を赤外スペクトルの特徴から検討し、以下の結果を得た。

- (1) 窒素、酸素、SF<sub>6</sub>中の水分は、水蒸気として振る舞い、負極性または正極性の部分放電が発生しても、その状態は変わらない。

- (2) 液体誘電体分子が極性基を持たない無極性分子である場合には水分は、誘電体中に単分子もしくは二分子状態で分散した「自由水」である。
- (3) 液体誘電体分子が極性基を持つ場合は、水分子は極性基と水素結合した状態となり、自由な挙動を妨げられた「拘束水」となる。

## 参考文献

- (1) 新しい水の科学と利用技術, 綿抜邦彦, 久保田昌治, SCIENCE FORUM (1993)
- (2) 水・水溶液の構造と物性, 荒川, 北海道大学図書刊行会 (1989)
- (3) J.Kurashige, K.Takaoka, at el, Jpn.Oil.Chem. Soc, 40, 549 (1991)
- (4) 高岡・高砂子・多留・小林: 日本化学会第59春期年会講演要旨集, 51 (1991)
- (5) T.Watabe, S.Itahashi, at el, CEIDP 1994 Annual Report, 929 (1994)
- (6) T.Watabe, S.Itahashi, at el, CEIDP 1995 Annual Report, 137 (1995)
- (7) S.Itahashi, H.Sakurai, at el, CEIDP 1994 Annual Report, 917 (1994)
- (8) 板橋, 光井, 曾根, 電気学会論文誌 A, Vol.115-A, No.9 (1995)
- (9) S.Itahashi, at el, IEEE Trans. DEI, Vol.2, p1117-1122, 1995

(1997年6月27日受理)



板橋 悟

昭和42年11月25日生。

平成2年3月武蔵工業大学電気工学科卒業。平成4年3月武蔵工業大学大学院工学研究科修士課程修了。現在、日新電機(株)第1電力機器事業部開発部所属。コンデンサおよび誘電体の研究に従事。



林 義記

昭和22年10月14日生。

昭和45年3月武蔵工業大学電気工学科卒業。同年4月日新電機(株)入社。主に高圧コンデンサおよび誘電体の研究開発、予測保全技術開発に従事。現在、第1電力機器事業部開発部長。