

アクロス計測による複素誘電率スペクトル測定 III. イオン伝導体のバルク物性と界面物性

Complex dielectric permittivity spectroscopy using ACROSS measurement system III. dielectric properties of bulk and interface

松本 裕史[1], 茂田 直孝[2], 中島 崇裕[2], 熊澤 峰夫[3]
Hiroshi Matsumoto[1], Naotaka Shigeta[2], Takahiro Nakajima[1], Mineo Kumazawa[3]

[1] サイクル機構東濃地科学センター, [2] サイクル機構・東濃地科学センター, [3] JNC・東濃
[1] Tono Geoscience Center, JNC, [2] JNC, TGC, [3] Tono, JNC

[背景]

岩石の電磁物性（誘電率、電気伝導度 s 、あるいは複素誘電率 $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ ）はわずかな含水で大きく変化する。含水により誘電率の分散性が現れ、誘電率はキロヘルツ以下の低周波で周波数に逆相関して増加し、ミリヘルツでの誘電率は乾燥時のそれにくらべて 10^4 - 5 倍にも達する。電気伝導度も含水により桁で増加するが、これは周波数依存性を持たない。地殻内部の電気物性分布を電磁気学的観測によって調べることにより、地下水の遠隔探査が実現できる。これまでの電磁探査では主に $1/f$ が観測されてきた。これは一般には複素誘電率の実部は小さく、その観測に十分な S/N のデータが取得できなかったためである。電磁アクロスなどにより高い S/N の観測を行うことにより複素誘電率スペクトルの観測が可能になれば、複素誘電率から地下水の分布や岩石の含水状態に関して質的な新情報が得られるであろう。

[$1/f$ 型誘電分散]

含水した粘土鉱物、金属鉱物は強い誘電分散を示す ($\cot \delta = \epsilon''/\epsilon' > 0.1$; δ は損失角)。誘電性の強さを経験的にパラメーター化した IP (強制分極) 法によりこれら鉱物の地下探査が行われてきた。またこれら鉱物の電磁物性研究も多い。しかし、花崗岩など多くの岩石の誘電物性は IP 法では検出できず、その誘電物性はあまり知られていなかった。

いくつかの研究が、含水花崗岩、あるいは水それ自身も誘電分散を示し ($\cot \delta = 0.01$ - 0.1) 複素誘電率の実部と虚部が周波数に反比例する「 $1/f$ 型」誘電分散を示すと報告している。われわれは、(1) 「 $1/f$ 型」誘電分散はイオン伝導性の卓越するバルクと界面からなる系が普遍的にもつ性質であり、(2) 地殻の大部分は「 $1/f$ 型」誘電分散を示すのであろうと考えている。この分散の誘電性はあまり強くなく ($\cot \delta \sim 0.01$)、IP 法の精度では検出できなかったと思われる。「 $1/f$ 型」誘電分散のメカニズムは解明されていないが、我々は、界面の電気二重層の形成と電気化学反応、反応物のバルク内部への拡散による化学ポテンシャル勾配の形成を考えている。

本研究ではアクロス計測による複素誘電率測定により、ガラス、水などイオン伝導体の誘電分散の測定を行う。バルク、界面の誘電物性を明らかにして「 $1/f$ 型誘電分散」の解明を目指す。

[水の誘電分散測定]

異なる濃度の NaCl 水溶液の複素誘電率を測定した。溶液セルに電流電極、電位電極を設置し、各電極間三箇所のアドミタンスを測定し、バルク部のアドミタンスを測定するとともに界面アドミタンスを推定した。

NaCl 濃度が増えると複素誘電率は増大するが、その変化は実は緩和周波数の変化だけであり、スペクトルの形はほとんど変わらないことが分かった。二極法で測定した誘電率は(1) 比誘電率 $\epsilon_r = 80$ で一定の高周波領域、(2) $f^{-1.5}$ の領域、(3) f^{-1} が飽和傾向を示す低周波領域という特徴を持つことが分かった。(2)、(3)は界面物性を強く反映しており電気化学モデル(ファラデーインピーダンス)で説明できることがわかった。一方、バルクでは(1)比誘電率 $\epsilon_r = 80$ (高周波)、(2) $f^{-1/2}$ 、(3) f^{-1} (低周波)なる誘電分散が観測された。(2)、(3)についてはまだ理解が得られていないが、冪数 $-1/2$ は電気二重層とバルク部間の拡散による物質輸送との関連を、冪数 -1 は電気化学反応によるエネルギー蓄積を示唆する。今後、界面で起こる電気化学反応によりバルク部に電気化学ポテンシャル勾配が形成される過程の考察、定式化を行い、バルク部の誘電物性の定性的理解を目指す。

[固体イオン伝導体の誘電分散測定]

ガラス、オニックスの複素誘電率スペクトルとその活性化エネルギーを測定した。オニックスでは $f^{-1/2}$ 、 f^{-1} なる誘電分散が測定された。一方ガラスでは $f^{-0.4}$ 、 $f^{-1.1}$ 、 $f^{-1.5}$ に比例する誘電分散が測定された。固体イオン伝導体は水と同じ、あるいは類似した誘電分散を示すことが分かった。一方、固体イオン伝導体では水に比べ、界面インピーダンスが非常に小さいということも分かった。ガラス、オニックスの複素誘電率の活性化エネルギーを測定したところすべて 10^{-1} eV のオーダーであった。これは H^+ 、 Li^+ など小さなイオンの伝導を示している。

[まとめ]

液体および固体イオン伝導体の誘電分散の解明を試みた。ともに「 $1/f$ 型」誘電分散を示し、固体、液体にか

かわらずイオン伝導体として同じ誘電物性をもつことが分かった。水の測定では、複素誘電率とボルタモグラムから界面での電気化学反応に起因する誘電物性が定性的に理解できた。バルク部での物質拡散過程と電気化学ポテンシャル勾配の形成過程を定式化し、「 $1/f$ 型」誘電分散を定性的に理解することが今後の課題である。