

アクロス計測による複素誘電率スペクトル測定 . 非分極電極によるイオン伝導体の複素誘電率測定

Complex Dielectric Permittivity Spectroscopy Using ACROSS Measurement System VI. Potential Measurement by Non-Polarizable Electrode

松本 裕史[1]; 茂田 直孝[2]; 熊澤 峰夫[3]; 中島 崇裕[1]

Hiroshi Matsumoto[1]; Naotaka Shigeta[2]; Mineo Kumazawa[3]; Takahiro Nakajima[1]

[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

[はじめに]

岩石試料の電気物性測定において、電極界面での分極に起因するバイアスの対処が重要である。バイアスは、試料に電極が接すること自体が原因にある。よく知られている具体例は、低周波数領域で電流電極表面に形成される電気二重層による分極効果である。そこで電位の測定に電流を流さない電極を用いた四極法が使われる。電位測定回路を通して電位電極間を電流が流れると電極表面に分極が生じるが、帰還回路を用いた入力インピーダンスが非常に大きい増幅器(100M Ω 以上)を用いれば問題はない。ところが、仮に二つの電位電極間に電流が0でも無視できない大きさの「1/f型の誘電分散に見えるバイアス」が発生することが分かったので、その原因と対策を検討した。本報告では、(1)分極の影響を抑えて位相角で10⁻³ radの精度を実現する方法とそのテスト、および(2)これを用いた複素誘電率プロファイル測定法を述べる。

[複素誘電率測定におけるバイアスの原因と排除]

4極法における二つの電位電極間に流れる電流が0でも、試料の界面で局所的に電流の出入りがある場合(通常電極材料は電気伝導度が高いので、電極寸法が有限だと電流のショートカット経路になる)電位電極表面に分極(試料中の電流はイオン伝導だが、金属電極中では電子伝導)の分布が生じる。分極の全平均<P>はゼロでもそのエネルギー<P²>/2eは有限であるから、これが誘電分散として見えるのである。マイクロレベルで考えると次のようになる。異なる電流キャリア(イオン種、電子)を持つ二つの媒質の界面を電流が通過して流れる過程は、異種イオン間の電荷交換(電気化学反応:熱活性の拡散律速過程)速度に依るから、電極近傍におけるイオンの滞留と物質の濃度勾配(電気化学ポテンシャル勾配)の発生に周波数(時間)依存性、すなわち、誘電分極が生じる。含水試料は主にH⁺などによるイオン伝導性を持つ一方、電極に使われる金属は電子伝導性で電気伝導度が高いため、電位電極の寸法が有限である限り、試料との界面に少なくとも局所的に電流が流れて分極が生じ、試料の誘電率が実際より大きく観測されてしまう。また、含水岩石試料の誘電分散も異なるイオン伝導体の間で同じ原理の過程が起こるとことによる。イオン伝導性試料の複素誘電率測定には同じイオン伝導性の電位電極を用いるのが適切である。

電極の分極効果を減らすためには、計測系の内部インピーダンスを可能な限り小さくすることに加えて、

1. 電極と試料の界面が等電位でない領域の面積を減らす電極の寸法と形状と配置を設定する。

2. 電極を試料と似た導電メカニズムを持ち、電気伝導度がより小さい材質にする。

のがよい。

a) 一般に用いられる金属メッシュ、 b) 断面積の小さなステンレス線、 c) 水と近い電気物性を持つ寒天。の3種の電位電極で、既知物性(NaCl 10⁻⁵ mol/lのH₂O; 周波数によらず比誘電率約80で一定、s ~ 2 × 10⁻³ Sm⁻¹)を比較測定した。その結果、a)では1 kHz以下で最大cot dで10⁻²程度の誘電性の増大が見られ、a)、b)、c)の順にみかけ誘電率は減少し、c)では、1 Hzまでの低周波数において、複素誘電率の位相角が、測定限界の10⁻⁴rad以下であり、予測が確認された。

結論的に言えば、電気物性測定におけるバイアスの原因は、水分を含む岩石(イオン伝導体)に発現する1/f型の誘電分散と同質のものであった。またバイアスの結果として生じる複素誘電率スペクトルも1/f誘電分散のそれと似ていた。ちなみに過去の測定報告例を再吟味した結果、試料の分極として報告されたデータの多くが、実は電位電極との界面分極の効果である可能性があることを指摘しておく。

[複素誘電率プロファイル測定法]

試料が不均質な構造を持てば、その複素誘電率も不均質なプロファイルを持つと考えられる。従って、局所的複素誘電率の空間分布の測定から、物質の電気的不均質性、およびその結果として生じるバルクの物性解明ができると考えられる。そこで、空間解像度1mm、位相精度10⁻³ radを目指して、寒天電極による複素誘電率プロファイルの測定を試みた。寒天のブロックに絶縁性のスリットを平行に挿入することにより電位電極のアレイして用い、これを両端に電流電極を設置した試料に接触させて四極法測定を行う。電流方向に沿う試料の各点間の電位差を測定して「電位プロファイル」を求め、それから「複素誘電率プロファイル」を求めた。ほぼ均質な複素誘電率プロファイルが得られたが、電流電極の近傍5mm以内で誘電率の増加がみられた。これは電流電極 - 試料界面における電気化学反応生成物の拡散と電気化学ポテンシャル勾配の効果であると考えられる。