



液体電解質のイオン伝導率測定

水畠, 穂

(Citation)

電気化学, 86(Spring):42-52

(Issue Date)

2018

(Resource Type)

journal article

(Version)

Accepted Manuscript

(Rights)

© 2018 公益社団法人 電気化学会. 利用は著作権の範囲内に限られる

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90007640>



チュートリアル電気化学測定法

液体電解質のイオン伝導率測定

水畠 穣

1. はじめに

物理学における電気伝導率(Conductivity, σ)は電場 E に対する電流密度 I に関する係数として定義され, Ohm の法則

$$I = \sigma E \quad (1)$$

として示される. この定義上に基づけば電気伝導率 σ の測定は, ある荷電粒子を電場中におき, その移動量をモニタすることである. 電気化学で扱う荷電粒子はほとんどが電子およびイオンであるが, 液体電解質の導電種は専ら溶存イオン種である. 従って, 電気伝導率は液体電解質の重要な基本物性であり, その測定法は, イオン伝導の理論, 測定技術 (交流測定・直流測定), 導電種の区別 (全イオン伝導率か個別のイオン伝導率か) など, 考慮すべきことは多岐にわたる. 例えば, 試料と電極(集電体)との界面における電気伝導はイオンが電子を授受する電荷移動反応によって生じる. この電気化学反応における反応電流やキャパシタにおける充電 (荷電粒子の電極近傍における帯電) にもあるように定常流のみならず, 双極子の電場応答や吸着挙動などによる, 荷電粒子の移動だけではない電流の過渡応答や分極現象を伴うため, それぞれの時定数の異なる現象に対応した測定法を選択する必要がある. このように, 電気伝導率は電位の変化に対する電流応答の測定とその解釈を行うことであると言え, 測定系においてどのような物質あるいは電荷移動が生じているかを考慮した上で適切な測定方法を選択する必要がある. その中でイオン伝導は物質移動であることから常に上記に示した他の伝導挙動を考慮し, しばしば測定誤差の原因となる排除すべき要因との区別を行いながら正確かつ精度の良い測定を心がける必要がある.

イオン伝導率の測定法の検討とその理論展開は古くから Faraday, Hittorf, Kohlrausch, Debye-Hückel, Onsager 等により行われており, 成書や教科書によってその系譜を追うことができる¹. 特に電解質溶液の電気伝導率を体系的に測定した Kohlrausch によりまとめられたイオン伝導の概念は, 彼がホイートストーンブリッジを改良して作製したコールラウシュブリッジによる電気伝導率測定法の確立とともに, その後の輸率測定やイオン伝導機構の基盤となっており, 通常の電解質溶液の測定法は充分確立した手法であると言える². また, 近年研究例が増加している濃厚電解質水溶液における導電率については過去にはイオン対形成による電気伝導率の低下といった希薄溶液の理論の延長としてとらえられてきたが, 粘稠な電解質溶液の粘性³と電気伝導率⁴⁻⁶との相関について Walden 則⁷⁻⁹が提唱されて以来, イオン間相互作用が物性を左右するという視点から濃厚電解質溶液のみならず, Angell^{10, 11}, 渡邊¹²,

¹³ らを始め、多くの研究者によって溶融塩、イオン液体、ゲル電解質などを対象としたイオン伝導に関する研究が行われてきた。

最近では電気伝導率の測定を要する試料の量や雰囲気の制約により、常温常圧下（標準状態）下で水溶液を測定することが前提の常法による測定が適用できないケースが増えている。また、液体材料である電解質は溶液状態でそのまま利用されるだけでなく、その形状の支持のため、多孔性固体材料（粉体、纖維、フィラー等）と共に存した系において利用されることがほとんどであり、そのような異相共存系における測定が必要となるケースが多く、それらのイオンの導電機構に関する研究も広く行われている¹⁴⁻²⁵。全てを解説することは混乱を招き、本稿の目的にはそぐわないと思われる所以、ここでは正確なイオン伝導を測定する方法とその理由、注意点を中心に解説する。なお、イオン伝導率測定については過去に本誌において幾度となく掲載されており、著者らもインピーダンス測定を中心に電気伝導率測定法²⁶やその解釈に関する解説^{27, 28}を執筆する機会を得ている。本稿は液体電解質のイオン伝導率に関する測定法の解説であるが、本稿においては電気伝導率測定の基本となる物理的理論は共通であるため、読者の理解を妨げないよう、重複する箇所を残している点についてはご容赦願いたい。なお本稿においては、対象とする導電種の区別なく電気的応答に基づく全電気伝導率を正確に計測する方法を解説するという観点から、以降は電気伝導率と呼称する。なお、電気伝導率は化学用語集にも採録されて用語であるが、一般に導電率あるいは電気伝導度とも呼ばれている。

2. 比電気伝導率とセル定数

2. 1 抵抗と電気伝導率・比電気伝導率

Ohm 則による電気伝導率の定義はすでに述べたが、電気化学においては単位系上の慣例と伝導体に濃度の概念が入ることから、用いられる単位とともに以下のように定義されている。測定において印加された電圧 $E(V)$ に対して電流 $I(A)$ が流れた場合、オームの法則によりその抵抗値 $R(\text{ohm}, \Omega, \text{または } \text{S}^{-1})$ は

$$R = E / I \quad (2)$$

と算出され、電気伝導率（導電率） σ の逆数である。抵抗値は試料の形状に依存し、試料長 $l(\text{cm})$ 、試料断面積 $A(\text{cm}^2)$ の逆数に比例する。そこで物質固有の電気伝導率を算出するために、セル定数 $K_{\text{cell}}(\text{cm}^{-1})$ が

$$K_{\text{cell}} = l / A \quad (3)$$

として定義され、物質固有の電気伝導率は「比電気伝導率 $\kappa (\text{Scm}^{-1})$ （または σ ）」として定義づけられ次式により算出されている。なお比抵抗値 ρ は κ の逆数である。

$$\kappa = \rho^{-1} = K_{\text{cell}} R^{-1} \quad (4)$$

以上の比抵抗値は試料の形状を固定できる固体材料であれば直接計測することが可能であるが、液体の電気伝導率測定においては試料形状が定まらず、またイオン伝導体の場合、導電経路の状態により必ずしも試料断面積と電極間の電気力線が一致するとは限らないという Parker 効果^{29,30}が存在することから、直接、比伝導率を計測することは困難である。そのため、再現性が得られやすい測定セルを用い、セル毎にセル定数 K_{cell} を定めて、その値を用いる。セル定数を定めるには既知の比電気伝導率 κ_{std} を持つ基準物質により抵抗値 R_{std} を測定することにより

$$K_{\text{cell}} = \kappa_{\text{std}} R_{\text{std}} \quad (5)$$

として算出される。この基準物質には後述の KCl 水溶液を用いる。イオン伝導体の電気伝導率は導電種であるイオンの数とその移動度の積で決まる。ここで、イオンの数は一定体積の電解液中のイオンのモル数により示される。一般的な電気化学実験においては、濃度定義を体積モル濃度 $C(\text{mol L}^{-1}, \text{mol m}^{-3})$ により示すことが多いが、この体積モル濃度あたりの電気伝導率は当量伝導率 $\Lambda(\text{S m}^2 \text{mol}^{-1})$ と呼ばれ、

$$\Lambda = \kappa/C \quad (6)$$

として示される。教科書では SI 単位系が「強く」推奨されるようになり、後述する JIS K 0130 においても基本単位のみにより定義されるようになったため、この式で示されるが、電気化学の長さの単位には慣例で cm、容積に L (= dm³) を用いることもかなり多く、

$$\Lambda = 1000 \kappa/C \quad (6')$$

と示されることが多い。すなわち、比伝導率の単位として S cm^{-1} が、濃度単位として mol L^{-1} がそれぞれあまりにも普及しているため、当量伝導率の定義式における「1000」は当面使用されると思われる。

2. 2 電気伝導率測定の基本を見直す – 伝導率の絶対量測定 –

液体の電気伝導率の測定セルのセル定数を算出するには前述のように KCl 水溶液を基準物質とする。KCl は K^+ と Cl^- を溶存種とする強電解質溶液であり、精製、秤量等の取扱が容易であること、 K^+ , Cl^- 両イオンの移動度がほぼ等しいためであり、すでに 1898 年にコールラウシュらにより伝導率測定の標準物質として使用されていたものである²。しかしながら、その基準となる KCl 水溶液の電気伝導率は理論的に算出されるものではなく、所定の濃度における KCl 水溶液の電気伝導の「絶対量」を経て定められている。

この考え方は現在でも変わっていない。現時点での SI 単位系の基準に基づく KCl 水溶液の電気伝導率測定値は 2001 年に IUPAC による検証を踏まえて報告されたものが使用されている³¹。これは SI 単位系の温度基準が ITS-90 により再定義され³²、測定値が温度に大きく影響を受ける KCl 水溶液の電気伝導率の測定を改めて行う必要が生じたためである。KCl 水溶液の電気伝導率の再定義を機会として基準物質である KCl の濃度、測定セル、測定法のいずれも過去の測定例を全面的に見直し、測定上の問題点を抽出した上で、新たな値が定められている。現在、日本工業規格においても電気伝導率測定方法通則がこの基準に従って改訂され、**JIS K 0130-2008** として運用されている³³。従って、IUPAC, JIS の基準の由来となった過去の KCl 水溶液の電気伝導率の絶対値の測定法を検証することによって、一般的な電気伝導率の測定にどのような注意が必要かを確認する上で非常に参考になるので以下に述べる。なお、電気伝導率標準液のトレーサビリティの観点から産業技術研究所計測標準研究部門により報告された参考文献³⁴も参照されたい。

2. 2. 1 KCl 水溶液（電気伝導率の標準物質）

液体の電気伝導率を測定する際、電気化学を始めとする多くの分野で慣例として実験者が調製した KCl 水溶液が用いられている。IUPAC に準拠した JIS では調製方法として以下のように指定されている。

- ・ KCl 試薬 : **JIS K 8121-2007**(現行)に規定する塩化カリウム試薬を使用する。試薬会社により市販されている特級試薬は含有される水分量以外はこの規定を満足するものであり、通常の実験においては注意深い管理の下で保管されていれば使用してもよい。ただし、規定に従って乾燥させる必要がある。すなわち、めのう乳鉢で粉末にし、500°C で 4 時間加熱し、デシケーター内で放冷したものを用いる³⁵。（この処理により、特級試薬は「電気伝導率測定用 KCl」の規格を満たす。）なお、保管については元の標準である IUPAC ではデシケーターでの乾燥を $Mg(ClO_4)_2$ で行ったものと記述されているが³¹、溶媒の乾燥には適さないとされており³⁶、我が国では第一類危険物でもあるため、JIS においては気密容器を用いることとされている。なお P_2O_5 による真空デシケーター内の乾燥はこれに匹敵する乾燥方法である。
- ・ 水 : 電気伝導率 0.2mS m^{-1} (25°C)以下の純水を用いる^{31, 37}。
- ・ KCl の秤量 : KCl の分子量(74.552g mol^{-1})に従って、上記により前処理された KCl の所定量を精秤し、水 1kg に溶かす。実際には上記の量を精量することは困難であるので、KCl の採取量が規定の 1%以内の場合は、KCl 濃度が同じになるよう、水の重量を調整してもよい³⁷。

ここで指定された溶液の濃度が質量モル濃度 mol kg^{-1} すなわち「溶媒(水)1kg に一定量の KCl を溶解させた水溶液」とされていることに注意が必要である。日本工業規格(JIS)において定められている電気伝導率測定方法通則 **JIS K 0130-2008** もこの

IUPAC の測定により電気伝導率の値を用いている³¹。1 mol kg⁻¹, 0.1 mol kg⁻¹, 0.01 mol kg⁻¹ の 3 種類については上記の IUPAC の値, 0.001 mol kg⁻¹ については, JIS K8121-2007(塩化カリウム(試薬)) に規定する KCl 水溶液について測定された文献値³⁸が KCl の電気伝導率として規定されている。重量モル濃度を用いているのは温度による体積変化が濃度に影響を与えないためである³¹。1933 年の Jones らによる詳細な実験においては電解質溶液の濃度単位として demal (溶液 1 kg 中に溶解する溶質の物質量) が用いられており³⁹, その後 SI 単位系を統括する IUPAC が IPTS-68 の温度基準に従い定義した KCl の電気伝導率の決定に至るまで長年にわたってこの単位を用いていた⁴⁰。一方, 改訂前の JIS K0130-1995 においては規定の濃度単位を容量モル濃度 mol L⁻¹ とする米国工業標準 ASTM D 1125-91 に準拠していた。このため SI 単位系を標準とする学術分野と JIS 規格を基準とする工業界の基準が異なっていたことによる混乱があった。JIS K0130-2007 によって, JIS 規格として始めて IUPAC 単位に準拠した測定法を通則としたことにより, 学術的にも工業的にも一致した電気伝導率の基準物質を定義することになったため, 現在は標準溶液の濃度決定に関する問題はほとんど解消されている。改訂が最近であったことにより, 現在出版済の教科書や便覧, 手順書においては, JIS K0130-1995 に準拠しているものも見受けられるため, 注意が必要である。

このような基準によってトレーサビリティの保証の下に作成された KCl の標準溶液は各国で供給されているが, 日本では 2015 年によく産業技術総合研究所計量標準総合センターが発行する認証に基づく電気伝導率標準液(KCl 水溶液)が頒布されるようになった⁴¹。2017 年現在では 1 mol kg⁻¹, 0.1 mol kg⁻¹, 0.01 mol kg⁻¹ の 3 種類の KCl 溶液が頒布されている。しかしながら, これらは極めて高価であり, 一般的ではない。通常の測定においては充分な精度をもつ JIS 規格に準拠した標準溶液が試薬メーカーから安価で販売されているので, これらを使用すればよい。

2. 2. 2 測定セル

1920-30 年代に KCl の電気伝導率測定に大きく寄与した Jones は, コールラウシュブリッジによる測定精度の改良による電気伝導率測定法の確立に大きく貢献した。彼は 交流ブリッジによる電気伝導の実測値の検証⁴², 電源(交流発振器)と検波器の改良⁴³, セル形状⁴⁴, 電解質溶液における Ohm 則の有効性⁴⁵, 交流印加時の分極の影響⁴⁶, 白金黒電極作製⁴⁷, オシロスコープの活用⁴⁸ 等に関する要素技術の改良を重ね, 1937 年に最終的な KCl 水溶液の電気伝導率の標準値を提案した^{39,49}。IUPAC の測定においても, Jones セルを測定セルの 1 つとして用いられ, その精度に対する検証が行われた³¹。測定方法は 2 種類であり, 0.01 mol kg⁻¹, 0.1 mol kg⁻¹ の KCl 水溶液については, Fig.1a に示した Jones セルを用い, 周波数 $f = 1, 2, 5$ kHz の交流インピーダンス値を Jones ブリッジ^{39, 42} により測定し, それぞれの周波数におけるインピーダンスを $f = \infty$ へ外挿して得られた値を抵抗値とした。この場合, 電極間距離を中間の延長部分の挿入の有無により可変とし, その抵抗値の差を伝導率に対応させている。しかし, この

方法では電気伝導率の高い 1 mol kg^{-1} の KCl 水溶液については分極が大きく測定が困難である。そのため、図 1b で示すセルを用い直流 4 端子法を用いて測定された。ここでは容器の接続にナイロンのスウェージロックジョイントを用い接続する。外側の電極 1 間で電流を流し、その際の電極 2 間の電位差を測定することによって、抵抗値が求められた。分極は電流プローブにおいて生じ、電位プローブ間の濃度変化は殆ど変化がないことから、セル形状から直接 KCl の電気伝導率の計測が可能である。その後、得られた電気伝導率の再現性を確認を行った上で、Table 1 に示す値が採録され、IUPAC としての標準値として用いられている。IUPAC が行った測定法をそのまま実験を行う際に導入することは装置上も現実的ではないが、電解質溶液の電気伝導率測定の上で、認識すべきこととして下記の内容が挙げられる。

1. 電気伝導率の大きさによって、適切な測定法が用いられていること。すなわち、試料によって取り得る最適な測定手法は同一とは言えない。
2. 交流法による測定は 1, 2, 5 kHz で測定が行われ、 $f = \infty$ への外挿値が用いられるこ
3. 直流測定においては電位プローブの位置は電極挿入位置でされているのではなく、液絡により規定されていること。

これらの内容は、我々が測定する液体試料の性質、とりわけ電気伝導率の大きさによって最適な手法をその都度考慮すべきであることを示唆している。固体のイオン伝導を測定する場合は試料形状がそのままセル定数を規定しており、電気伝導率の絶対値測定を行っていることを意味する。これに対して液体試料用は測定用セルの中の任意の位置に電極を設置することになるため、電極の大きさ、接触条件、電極間距離については、さまざまな点において検証すべきことが多いことを常に意識しておくべきである。一般的な測定セルに関する内容は 4 で述べる。

3. 電気伝導率測定回路

3. 1 コールラウシュブリッジ

電気伝導率測定用に用いられる回路として古くから知られているのはホイートストーンブリッジを備えた交流測定可能なコールラウシュブリッジである。この回路は 1 つの既知の抵抗素子と可変コンデンサと並列に組み合わせた RC 回路および可変抵抗と検流計を Fig.2 のように組み合わせ、交流法により測定するものである。ここで試料の抵抗値 R_s は

$$R_s = R_1 R_2 / R_3 \quad (7)$$

により算出される。この式は誘電性を有さない抵抗成分のみからなる回路において成

立するが、イオン伝導体の場合は、イオン移動に要する時間的な遅延や電極における分極現象に起因する容量成分が存在する。通常、この成分は非常に小さいが、もちいる周波数が低いと、無視できなくなる。Jones は可変コンデンサを試料が伝導率測定セル中で有する容量によって発生する交流電流上の位相差を補償する目的で使用することを提案し⁵⁰、それ以降のブリッジをもちいた測定に対して著しい改良を施した。このように、ブリッジ法による測定装置は簡便な発振回路があれば、非常に正確な値を示すことができることから電気伝導率測定に多用されてきた。しかしながら、現在は次項に示すように自動平衡ブリッジ回路が多く用いられ、電解質溶液の電気伝導率測定用としてブリッジの市販品を手にすることはほとんどなくなっている。

3. 2 自動平衡ブリッジ

自動平衡ブリッジ回路は現在最も典型的な交流法による電気伝導率測定に用いられている回路であり、インピーダンスマータや LCR メータの代表的な回路系である。2 端子法および 4 端子法の両方で使用可能な回路として利用されている。Fig.3 のように電源（交流発振器）により電位を発生させ、接続された試料において生じる電位差を測定する。この場合、電極の取り方によって 4 端子法もしくは 2 端子法のいずれかとなる。電流値は試料と直列に接続された固定抵抗(シャント抵抗)において生じる電位差を測定し、電流値に換算する。電流測定用の固定抵抗は試料と同程度の値を持つものが電位測定に適していることから、自動的に適当な抵抗値が選択されるようになっている。ここで得られた試料間の電位差と電流値とから、A/D 変換器と除法演算回路を通じて試料抵抗値が測定される。実際には交流を印加していることから、コールラウシュブリッジと同様、得られる抵抗値はインピーダンスとして扱われ、電流、電位の位相測定も行われている。印加する交流周波数は、メーカーによって様々であるが、1-100 kHz 程度の値が用いられ、抵抗値が小さい（電気伝導率が大きい）場合ほど、高周波が適用される。

3. 3 直流 4 端子法

高濃度の電解質溶液等、低抵抗値を示す試料の抵抗値を測定する場合、電流が過剰に流れてしまうため、交流抵抗による測定は周波数の選択において困難を伴うことが多い。そのため、直流 4 端子法が用いられることがある。セル構成は Fig. 1 (b) のように配置する。直流を用いることにより電極反応と分極が避けられないことから、この手法は電位差を測定する部分に電極分極の影響が生じないよう、セル内を電極部分と電圧測定部分とを分けておくことが必要である。セルの両端にある電極に直流電源を接続して、電位差測定には少なくとも $10^{13} \Omega$ 程度以上の高い内部インピーダンスを有するエレクトロメータを用い、抵抗値を算出する。この場合、電流量は広い範囲で変化させられるため、 $I-V$ 応答を取り線形性を確認した上でその勾配から抵抗を算出す

ると良い。内部インピーダンスが低いボルトメータやテスター等を用いるとそれ自身が電源となってしまうため、測定には適さない。なお、KCl 標準液で伝導率を測定、セル定数を算出後、試料抵抗を測定し、式(5)により電気伝導率を算出する方法は交流法と同様である。なお、IUPAC の実験³¹ではこの方法が採られたが、JIS K 0130-2008 では直流法は推奨されていない。

4. 試料セル

4. 1 セル形状

電気伝導率セルはコールラウシュにより考案された様々な形状のセルの他、現在市販されているセルも含めて Fig.4 のように非常に多くのデザインが考案されており、どのような形状が最も適しているかは試料の量や抵抗値、あるいは試料の安定性などにより様々である。特に電気伝導率は温度に大きく依存し、電解液を一定の温度に保持しながら測定する必要があるため、試料を容器の中に注入して測定するセルの他、試料をセルに流通させて測定するセル(Fig. 4e, f 等)がある。最近は市販品の電気伝導率計用のセルを用いることが増えている。一般的には Fig. 4 g, h のように温度計(白金抵抗温度計、サーミスターもしくは熱電対)と電極に接続された導線を内部に仕込んだガラス管に白金電極をリング上に上下に設置し、一体型としたものが普及している。一体型セルを用いる場合、保護管がついていることが多い。これについては、以下のような注意が必要である。

- ・電解質溶液の内部体積が変化し、導通が取れないことを避けるため、電極周囲の保護管内に気泡を入れたり、付着させたりしないこと。
- ・上記の目的のために保護管を取らないこと。保護管は外部からの拡散流の影響を避けると共に、電気力線を保護管内のみにとどめ、電解質の伝導率の大小によるセル定数の大きな変化を避ける役割を持つためである。保護管をはずすと電気伝導率の値が大きくなることがあるが、この値は電気力線が容器内部に広がったためであり、正しい値とは言えない。

なお、抵抗値が非常に大きな電解質溶液や溶媒のみの容量成分を測定することを目的としたセル(液体テスト・フィクスチャ Keysight 16452A)が市販されている。容量測定を目的としているため直径 38 mm、電極間距離を 1.3 mm から 3.0 mm まで調節できるスペーサを備え、非常に小さなセル定数を持たせている。

4. 2 白金黒電極

電極には電解液に対する耐腐食性を要するため、白金または白金黒により作製されることが多いが、JIS J0130 では「試料に侵されないもの」とされているため、市販品にはチタン、ステンレス(SUS316 等)が用いられている場合もある。白金電極を用いる

場合、電極における有効面積を十分に確保するため塩化白金酸溶液中に白金電極を挿入し、電解によって黒色ビロード状の白金デンドライドを発生させた白金黒電極を用いることが推奨されている。白金黒の作製方法は以下の通りである⁵¹。

(a) 白金黒の除去

白金黒は、 1mol L^{-1} 程度の塩酸中で白金（黒）電極を陽極として電解すると、容易に取り除くことができる。

(b) めっき方法

白金黒めっき方法は、次による。

(1) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 g および $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g ひょう量し、それらを水 1 L となるように調製された電解液を用いる。電解液に白金電極を入れ、直流約 6 V の電源を用いて、電解液をかき混ぜながら、一定電流密度 ($100\text{--}400\text{ A/m}^2$) で数回極性を切り替え、約 10 分間通電する ($35\text{--}140\text{ kC m}^{-2}$)。

(2) 次に、硫酸 0.033 mol L^{-1} 中で約 30 分間、ときどき電流の方向を変えて通電し、付着又は吸着されたヘキサクロロ白金(IV)酸及び塩素を除く。また、一度白金黒をつけると分極が抑制されるため、陽極側の白金黒が溶出しないよう印加電圧に注意をしておく必要がある。

白金黒電極は一度乾燥させると表面の濡れが損なわれ、電解質の白金黒内部への拡散が抑制される。従って、市販品、自作セルを問わず、メンテナンスを欠かすことのないように注意する必要がある。このことは非水電解質あるいは白金黒へ溶存種が吸着あるいは反応する電解液（コロイド溶液もこれに相当する）等には適さないことを示している。非水電解質の電気伝導率を測定する場合は、白金板を用いればよい。ただし、分極が生じやすいため、交流インピーダンスによる周波数分散の状態を把握し、分極がほとんど生じない周波数で測定することがのぞましい。最近の電気伝導率計は比較的高周波領域において伝導率を測定するケースも多く、電極における分極効果を最小限に抑制する回路系を有することから、電気伝導率がある程度小さい場合には白金板電極を用いた方が良いこともある。いずれにしても白金板電極を用いる場合でも、電極形状やその配置、電極の向き、対向平板電極の場合は電極間の平行度等が変わらないよう注意する。

4. 3 2極セルと4極セル

JIS K 0130-2008においては電気伝導率計として交流 2 電極方式、交流 4 電極方式、および電磁誘導方式が推奨されている。電気化学測定においては、前者の 2 つの方式が適用され、それぞれ 2 極セル、4 極セルを構成することが多い。これらの特徴を Table 2 に示す。2 極法は電流を流すための集電体の役割と電圧測定とを兼ねたものであり、電極部分の分極の影響を受けるが、単純な構造であるため、交流法の測定の発展と共に広く普及している。一方、4 極法は電流を流す電極と電圧測定用電極とを分離した

ものであり、電圧測定用電極には高インピーダンス電圧測定装置が接続されるため電流はごくわずかしか流れず、電極分極の影響を受けない。従って、 R_2, R_3 で示される分極抵抗値は殆ど無視できる。そのため、直流測定にも適用可能である。4極法では電場がかかる領域が電極近傍に限定されることから、試料セル内における試料容器の電場効果を最小限にできる。そのため、試料量や容器体積が測定値に影響を与えることはほとんどない。

4. 4 セルと装置との接続

セルと装置との接続は電気伝導率の良好な導線で接続される。通常は市販品のものをそのまま使用するケースが多く、あまり注意が払われないが、交流法を始めとして、下記の点に注意しておくことが必要である。

- ・端子電圧の低下による誤差を避けるため、不必要に長い導線は用いない。また、クリップ等で電極と接続する場合、洗浄・研磨等により腐食等による接触抵抗の増加を避ける。
- ・交流法の場合、長い導線は端子電圧の低下の他、線間容量の低下をもたらす。特にインピーダンスマータを用いて伝導率を測定する場合、高周波領域においては導線そのものがインダクタンス成分として、また、セルと装置間で平行に導線を接地することによって線間容量が重畠されるという浮遊成分の寄与があるため、同軸ケーブルを使用し、接地を要することに注意する必要がある。

5. 交流法による電気伝導率測定と周波数の依存性

電気伝導率を交流法で測定することにより電極分極を避けることが可能となるが、試料抵抗値に応じて適した測定周波数領域は異なってくる。分極が生じる周波数は試料それぞれ異なることも多いため、必ずしも KCl 標準液で測定した値がいずれの周波数においても適用できるわけではない。また、電気伝導率の測定においてインピーダンス測定を行うと周波数分散によって液体電解質溶液を測定する場合、電極反応が生じない電位窓内で交流電圧を印加することが必要であり、電気化学インピーダンスにおける電荷移動抵抗成分に対応する半円が見られず、低周波側の電極上の分極インピーダンスのみが得られることがあるため、Fig.5 のように複素インピーダンスプロットにおいて直線のみが見られる場合が多い。インピーダンス測定を行って電気伝導率を算出するのであれば、直線と実軸が交差する点を溶液抵抗として、電気伝導率を容易に算出することができる。ここではインピーダンス測定を行わず、任意の交流周波数のみで交流測定をおこなう際の周波数依存性に関する注意点を述べておきたい。

Fig.6 に各種電解液の周波数依存性を Bode 線図にして示した。電極分極の影響により、低周波側ではインピーダンス絶対値 $|Z|$ の値は増大する。しかしながら、その増大

を示す周波数はそれぞれの試料の特徴に依存し、異なる値を示すことから、例えば 1kHz において測定した値のみを用いて全ての電気伝導率の値を算出することは望ましくないことがわかる。それぞれの電解液の抵抗値は分極抵抗が認められなくなる高周波側の値を用いるべきであり、このことから、周波数分散が容易に把握できるインピーダンス測定が液体試料に対しても適していることがわかる。実際には、市販セルにおいては測定試料の抵抗値に応じて、適当な交流周波数を選択していることが知られている。例えば、Radiometer Analytical 社では 4 -40 μ S のレンジでは 94Hz、それ以上のレンジでは 46.9kHz である。なお、これらの現象に対応する緩和時間は周波数の逆数に相当し、ms から μ s のオーダの現象を捉えていることになる。電極近傍におけるイオンの吸脱着や溶媒の配向に対しては、このタイムスケールにおいて生じ、これが分極現象の要因となっていることがわかる。しかしながら、バルクでのイオン周囲の電場勾配に基づくイオン雰囲気が電場に対して追従する現象は Debye-Falkenhagen 効果⁵²⁻⁵⁵ とよばれ、ps から ns レンジの緩和現象であるため、GHz レンジでの応答で抵抗値に変動が見られる。電解質水溶液の電気伝導率について kHz レンジで測定された値に周波数依存性が見られない状態、その時の抵抗値の逆数を電気伝導率とすることは妥当と言える。

6. 電気伝導率の温度依存性

6. 1 測定温度の精度

電気伝導率はイオンの輸送物性であり、温度に敏感に依存することは広く知られている。言い換えれば、測定系の温度制御は精密でなければならない。一般に KCl のような 1:1 電解質を 1mol L⁻¹ 程度の濃度にした場合、1°Cあたり 2%程度の電気伝導率の変化を示すため、電気伝導率の有効数字として 3 桁(拡張不確かさ 0.1%)を要求するのであれば、0.01°C以下の温度の安定性を確保しなければならない。この精度を保証するには温度測定には校正事業者登録制度(JCSS)により登録された校正事業者によって保証された校正済み白金抵抗体を用いることに匹敵するため³⁴、電気伝導率の測定値の解釈において、どの程度の精度が得られるのかについて、充分検討する必要がある。一般には絶対値測定ではなく、学術的見地から電気伝導率の相対的比較で許容されるケースが多いため、熱電対やサーミスターを用いた温度計を利用することが多いが、その反面、精度の記述が要求される結果をまとめの場合には、温度の測定法およびその器具も論文には記載すべきと言える。

測定温度を計測する場合はセル内に測温計のセンサ部分を挿入し、直接電解質の温度を測定することが望ましい。セル形状や電解質の性質上、それが困難な場合は同程度の恒温槽の温度安定性を確保するとともに、セル内の温度が安定することを電気伝導率が一定値になることによって確認し、測定値とすることが求められる。

6. 2 JIS 規格と学術的取扱における相違

電気伝導率の温度依存性がどのように扱われているかは、目的によって大きく異なっている。市販の「電気伝導率計」は国産、輸入を問わず、何らかの工業規格に準拠していることが求められており、温度の取扱についても同様である。結論から言うと、学術的な立場で電気伝導率の温度に対する変化(温度依存性)を測定する場合や任意の温度の未知試料を対象に測定する場合においては、電気伝導率計の温度補償機能は使ってはならない。その理由は国内市販品において準拠されている **JIS K0130-2008** を例に註釈で述べる⁵⁶。KCl の電気伝導率の温度依存性は Jones の検討結果³⁹ や IUPAC³¹、JIS⁵⁷ のいずれにおいても、多項式近似により表される値を用いており、物理化学的な意味を持たない。非線形近似を行って温度補償を取る場合、用いられている関数も 25°C の KCl 水溶液の電気伝導率を中心とする多項式関数であり、他の試料に対して適用はできないことからも明らかである。すなわち、ある試料の電気伝導率を測定する際に電気伝導率計の温度補償機能を ON にすると、KCl の温度補償係数に従って電気伝導率が 25°C の KCl 水溶液基準で補正されるだけであることに注意すべきである。

6. 3 電解質水溶液の温度依存性と活性化エネルギー

イオンが荷電粒子となって移動する電解質の電気伝導率の温度依存性については Eyring の遷移状態理論(Transition State Theory⁵⁸)により説明されることが一般的である。すなわち、電場に対して荷電粒子であるイオンが応答し、遷移状態を経て位置交換が生じる(物質が再配列する)ことによって導電現象として捉えられているということである。遷移状態理論に基づくと、(物質の再配列を意味する)イオンの移動における遷移状態に達するのに必要なエネルギーが活性化エネルギー ΔE_a であり、系内に荷電粒子が存在していても、このエネルギーを得た荷電粒子でなければ移動ができないと仮定する。その結果、一般の化学反応と同様の考え方を用いると、電気伝導率 σ は

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-\Delta E_a / RT) \quad (8)$$

または

$$\log \sigma = -\Delta E_a / 2.303RT + \log \sigma_0 \quad (9)$$

として表される。ここで σ_0 R は定数、気体定数 (8.314 kJ mol⁻¹K⁻¹) である。従って、一般に Arrhenius plot と呼ばれる $\log \sigma$ vs $1/T$ のプロット上に直線の相関が得られれば、その勾配 $d \log \sigma / d(1/T)$ は

$$d \log \sigma / d(1/T) = -\Delta E_a / 2.303R \quad (10)$$

であり、活性化エネルギー ΔE_a は

$$\Delta E_a = -2.303R[d \log \sigma / d(1/T)] \quad (11)$$

として算出される。この活性化エネルギーはイオンの移動のしやすさの尺度として用いられることが多く、液体、固体、ゲル等のイオン伝導体の形状を問わず適用されている。

6. 3 非線形 Arrhenius プロットと VTF 式

電気伝導率の温度依存性を測定すると、上に凸で示される温度依存性がしばしば認められる。代表的な例として Fig. 7 に Angell らが $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の電気伝導率を広い濃度領域において測定を行った水溶液の電気伝導率を示した⁵⁹。この例のように温度依存性が $\log \sigma$ vs $1/T$ プロットにおいて非線形応答をする場合、VTF 式と呼ばれる経験式

$$W = A \exp [-B/(T-T_0)] \quad (12)$$

がしばしば適用されている。ここで、 W は物質の再配列の可能性を示す数(例えば電気伝導率、流動性、拡散性等、流動を示す数)、 A は前指数項定数、 B は定数である。VTF 式は Vogel⁶⁰、Fulcher⁶¹ によりガラスの粘性定数の温度依存性について測定した結果から導入されたものであり、Tammann⁶² により広範なガラス性物質に適用されたため、VTF 式と呼ばれるようになった。その後、Angell により粘性流動のみならず、電場に対するイオン伝導、濃度勾配に対するイオンの拡散現象等、さまざまな電解液の輸送物性に適用され、体系化が図られてきた。Adam と Gibbs により提唱された電気伝導率に関する VTF 式⁶³は Angell により自由体積理論から導出された前指数項が $T^{1/2}$ に比例するとして、

$$W = A T^{1/2} \exp [-B/(T-T_0)] \quad (13)$$

として示された⁶⁴⁻⁶⁶。

VTF 式を適用した場合、見かけの活性化エネルギーは様々な意味をもつことになる。遷移状態理論を適応し、その遷移エネルギーのみを取り上げるとすれば、厳密には算術的にさかのぼり、 $z^* \Delta \mu$ の値を求めることが必要であろう。しかしイオン伝導の現象が、個々のイオンの動きのみならず、他の溶存種(イオン、溶媒、高分子の場合は分子鎖、その他……)との協調の下に生じている現象であるとすれば、温度によって勾配が変化する VTF 式に基づく遷移エネルギーの算出は分子運動や系のエントロピー効果を考慮にいれることも必要と思われる。その視点でいえば、微視的温度領域においては直線性を維持すると仮定すると、各温度における VTF 式の微分係数(VTF プロットにおける勾配)を見かけの活性化エネルギーと扱うことも無意味ではないであろう。式(12)(13)の微分係数を算出すると次式のように表される。

式(12)より

$$\frac{d \ln W(T)}{d(1/T)} = \frac{\Delta E_w(T)}{R} = -B \frac{T}{T-T_0} \quad (14)$$

式(13)より

$$\frac{d \ln W(T)}{d(1/T)} = \frac{\Delta E_w(T)}{R} = -\frac{1}{2} T - B \frac{T}{T-T_0} \quad (15)$$

一方、VTF式における各種パラメータの議論については、電解質が有する構造との相関に結びつけられる。特に T_0 の議論については、本来VTFが導入される元となつたガラス材料での適用の他、濃厚溶液⁶⁷あるいはイオン液体^{68,69}を含む溶融塩⁷⁰、高分子ゲル⁷¹など、さまざまなランダム構造を有するイオン伝導体に適用されており、その解釈による構造物性との相関も取られることが多い。

7. まとめ

学術的な意味で電気伝導率や温度依存性を検討することは、粘度や拡散係数など、溶液中に存在する他の溶存種の物性を論じる上で非常に有用であり、またそれらの物性の変化に大変敏感にかつ大幅に変動する物性値であることから、より正確かつ厳密な測定が必要であるといえる。

本稿において述べた内容については、自作セルやインピーダンスマータやLCRメータ等を用いて測定系を組み上げていき、それぞれの装置の特徴の理解と動作の検証をしながら理解していくことが可能である。その一方で環境分析用途に用いることが最も大きな目的である市販の電気伝導率計には、温度補償機能などの工業規格に準拠した測定モードを備えるなど、利便性を優先したインターフェースの体系を持つことが多い。そのため、本章でも述べたような理論と実際とが乖離しないように注意深く装置の動作状況を確認する必要がある。

また、どんなに測定装置の精度や簡便さが向上しても、最後に残る課題はセル周辺、特に電極と試料とが接している界面における液絡・接触とそこで起きる分極現象の把握である。現在は交流法が一般的であるにせよ、試料の取扱において十分な注意を払わなければならない。電気伝導率測定は電気化学反応を追跡するCV測定とは逆にできるだけ組成に影響を与えない状態で測定することが必要であり、分極の影響をどのように除去しながら、正確な測定値を得るかを考慮する必要があろう。

なお、本会関西支部主催の第35回電気化学講習会において著者が講述したテキスト(2005年11月発行)の内容をもとに現状のIUPAC、日本工業規格に合わせて、大幅に内容を改訂、追記したものである。

参考文献および註釈

1. H. M. Goodwin, "VII. The Fundamental Laws of Electrolytic Conduction", in "Harper's Scientific Memoirs" edited by J. S. Ames, Harper & Brothers Publishers, 1899.
2. F. Kohlrausch, L. Holborn, and H. Diesselhorst, *Wied. Ann.*, **64**, 417 (1898).
3. P. Walden, H. Ulich, and E. J. Birr, *Z. Phys. Chem.*, **131**, 21 (1927).
4. P. Walden, *Bull. Acad. Sci. (St. Peterburg)*, **6(8)**, 405 (1914).
5. P. Walden, H. Ulich, and E. J. Birr, *Z. Phys. Chem.*, **130**, 495 (1927).
6. P. Walden, H. Ulich, and E. J. Birr, *Z. Phys. Chem.*, **131**, 1 (1927).
7. P. Walden and E. J. Birr, *Z. Phys. Chem.*, **148**, 45 (1930).
8. P. Walden and E. J. Birr, *Z. Phys. Chem.*, **160**, 57 (1932).
9. P. Walden, *Z. Phys. Chem.*, **157**, 389 (1931).
10. C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3988 (1966)
11. W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 6170 (2003).
12. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 6103 (2005).
13. H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 19593 (2006).
14. G. E. Archie, *Trans AIME*, **146**, 54 (1942).
15. S. Deki, M. Mizuhata, S. Nakamura, K. Nakamura, A. Kajinami, Y. Kanaji, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 996 (1992).
16. S. Deki, M. Mizuhata, K. Nakamura, A. Kajinami, Y. Kanaji, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1544 (1992).
17. S. Deki, S. Nakamura, K. Nakamura, A. Kajinami, M. Mizuhata, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 3811 (1993).
18. M. Mizuhata, Y. Sumihiro, S. Deki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1944 (2004).
19. M. Mizuhata, F. Ito, S. Deki, *J. Power Sources*, **146(1-2)**, 365 (2005).
20. M. Mizuhata, Y. Ito, K. Yaso, and S. Deki, *Electrochemistry*, **73**, 603 (2005).
21. M. Mizuhata, K. Yaso, Y. Ito, and S. Deki, *Electrochemistry*, **73**, 606 (2005).
22. M. Mizuhata, A. B. Beleke, H. Watanabe, Y. Harada, S. Deki, *Electrochim. Acta.*, **53**, 71 (2007).
23. A. J. Bhattacharyya, J. Maier, *Adv. Mater.*, **16**, 811 (2004).
24. C. Pfaffenhuber, M. Gobel, J. Popovic, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 42 (2013).
25. T. Fukutsuka, K. Koyamada, S. Maruyama, K. Miyazaki, T. Abe, *Electrochim. Acta.*, **199**, 380 (2016).
26. 水畠 穂，雨澤浩史，電気化学および工業物理化学(*Electrochemistry*), **74**, 417(2006),
27. 水畠 穂，日本接着学会誌, **44 (10)**, 401 (2008).
28. 水畠 穂，電気化学および工業物理化学(*Electrochemistry*), **76**, 831 (2008).

29. C. A. Kraus and H. C. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1922 (1922).
30. H. C. Parker and E. W. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 312(1924).
31. K. W. Pratt, W. F. Koch, Y. C. Wu, and P. A. Berzansky, *Pure Appl. Chem.*, **73**(11), 1783 (2001).
32. 計量研究所報告, **40**, 308 (1991)
33. 日本工業規格 **JIS K 0130-2008**, pp.1-11.
34. 朝海敏昭, 産総研計量標準報告, **9**, 135 (2014).
35. 日本工業規格 **JIS K 8121-2007**, p.5.
36. W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals, 8th Ed.", Butterworth-Heinemann, p.31 (2017).
37. 文献 33, p.5.
38. T. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1411 (1932).
39. G. Jones, B. C. Bradshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1780 (1933).
40. E. Juhász and K. N. Marsh, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 1841 (1981).
41. 計量標準総合センターNMIJ 認証標準物質 (NMIJ CRM) Web サイト. 「NMIJ 認証標準物質カタログ 2017-2018」,
[https://www.nmij.jp/service/C/CRM_Catalog_\(JE\)_2017-2018.pdf](https://www.nmij.jp/service/C/CRM_Catalog_(JE)_2017-2018.pdf)
42. G. Jones, R. C. Josephs, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1049 (1928).
43. G. Jones, G. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2407 (1929).
44. G. Jones, G. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 411 (1931).
45. G. Jones, G. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1207(1931).
46. G. Jones, S. M. Christian, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 272 (1935).
47. G. Jones, D. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 280 (1935).
48. G. Jones, K. J. Mysels, W. Juda, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2919 (1940).
49. G. Jones, M. J. Prendergast, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 731 (1937).
50. 文献 42, pp.1067-1070 において著者の Jones は以下のように記述している.

式[7]では、抵抗比によって抵抗が算出されるように記載しているが、実際には、発振器が電源となっていることより、複素インピーダンス $Z=R+jX$, 位相角 θ について $\tan\theta=X/R$ として記述すると、 $Z_s/Z_1=Z_2/Z_3$ が成立することが要求される. 従って,

$$(R_s+jX_s)/(R_1+jX_1) = (R_2+jX_2)/(R_3+jX_3) \quad (r1)$$

なる式が与えられ、 $j^2=-1$ であることから、実数部と虚数部を分離し、

$$R_sR_3 - X_sX_3 = R_1R_2 - X_1X_2 \quad (r2)$$

$$\text{および } R_sX_3 + R_3X_s = R_1X_2 + R_2X_1 \quad (r3)$$

が成立することが必要となる。一般には実数部のみの比を考慮し、文中の式(7)として算出されるように立式されるが、厳密には複素成分すなわち溶液が有する容量成分が関わることがわかる。これらの成分のうち虚数成分は回路計のインダクタンスとキャパシタンスに依存し、数学的には式(r2), (r3)をそれぞれ

$$R_s R_3 [1 - (X_s X_3 / R_s R_3)] = R_1 R_2 [1 - (X_1 X_2 / R_1 R_2)] \quad (r4)$$

$$R_s R_3 (X_s / R_s + X_3 / R_3) = R_1 R_2 (X_1 / R_1 + X_2 / R_2) \quad (r5)$$

と変形できる。従って、必ずしも $R_s R_3 = R_1 R_2$ でなくとも、以下の条件により式(r1)成立することに注意するべきである。すなわち、 $R_s R_3 \neq R_1 R_2$ とした場合でも、連立式(r4)(r5)から

$$(X_s / R_s + X_3 / R_3) / [1 - (X_s X_3 / R_s R_3)] = (X_1 / R_1 + X_2 / R_2) / [1 - (X_1 X_2 / R_1 R_2)] \quad (r6)$$

が成立すれば、ブリッジの検流計には電流は流れないことになる。ここで、位相角 θ について $\tan \theta = X/R$ として(r6)に代入すると、以下の式になる。

$$(\tan \theta_s + \tan \theta_3) / (1 - \tan \theta_s \tan \theta_3) = (\tan \theta_1 + \tan \theta_2) / (1 - \tan \theta_1 \tan \theta_2) \quad (r7)$$

これは正接に関する加法定理より

$$\tan(\theta_s + \theta_3) = \tan(\theta_1 + \theta_2) \quad (r8)$$

$$\text{すなわち} \quad \theta_s + \theta_3 = \theta_1 + \theta_2 \quad (r9)$$

が成立すれば良い。すなわち、実際には抵抗成分比において、式[7]が成立しなくても、位相差が補償されれば、検流計に電流が流れないことになることを意味する。したがって式[r4][r5]において $R_s R_3 = R_1 R_2$ が成立するためには、

$$X_s X_3 / R_s R_3 = X_1 X_2 / R_1 R_2 \quad (r10)$$

$$X_s / R_s + X_3 / R_3 = X_1 / R_1 + X_2 / R_2 \quad (r11)$$

であることが必要である。従って、この条件を両方とも満足するには、

$$X_s / R_s = X_1 / R_1 \text{ および } X_2 / R_2 = X_3 / R_3 \text{ の両条件, または}$$

$$X_s / R_s = X_2 / R_2 \text{ および } X_2 / R_2 = X_4 / R_4 \text{ の両条件}$$

が成立しなければならない。これらの式を位相角 θ に置き換えると、

$$\begin{aligned}\theta_s &= \theta_1 \text{ および } \theta_2 = \theta_3 \text{ または} \\ \theta_s &= \theta_2 \text{ および } \theta_1 = \theta_3\end{aligned}$$

が成立する必要があることがわかる。ブリッジに関する限り、 $\theta_2 = \theta_3 = 0$ と想定されることから、

$$\theta_s = \theta_1 \quad (r12)$$

なる条件が必要である。適当な可変領域を有する可変容量成分、すなわち可変コンデンサをブリッジに組み込み、ブリッジを使用する際には可変抵抗をスライドさせると同時に可変コンデンサの容量調節により位相差を補償する操作を行うことが必要となる理由は(r12)の条件を満足させる必要があるためである。

51. 文献 33, p.11.
52. P. Debye and H. Halkenhagen, *Z. Phys.*, **29**, 121 (1928).
53. P. Debye and H. Halkenhagen, *Z. Phys.*, **29**, 401 (1928).
54. K. Ibuki and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **92**(12) 7323 (1990).
55. A. Chandra and B. Bagchi, *J. Chem. Phys.*, **112**(4) 1876(2000).
56. JIS K 0130-2008 において電解質溶液の電気伝導率の温度補正を行う場合、その電気伝導率の値は温度に対して線形依存するとして次のように取り扱うことになっている。

温度補正における基準温度を 25°C とする。その際の電気伝導率を κ_{25} 、測定温度での電気伝導率を κ_T とした場合、温度補償係数 $\alpha_{\theta,25}$ を次式にて算出する。

$$\alpha_{\theta,25} = \frac{\kappa_{\theta} - \kappa_{25}}{\kappa_{25}(\theta - 25)} \quad (r13)$$

ここで得られた係数を用い、任意の温度 θ における電気伝導率 κ_{θ} から試料の電気伝導率 κ を次式により求める。

$$\kappa = \kappa_{\theta} / \alpha_{\theta,25} \quad (r14)$$

この関係式からわかるように、電気伝導率の温度依存性は、線形に変化し、その温度係数から算出された関係式によるとしている。試料の温度係数は学術的には線形にならないこと、また、その物質や濃度によっての差異も非常に大きいことから、学術的な見地から電気伝導率を測定する必要がある場合、電気伝導率計の温度補償機能もしくはインプットされている温度係数値はすべて機能しないようにしておく必要がある。

温度係数を導入する必要があるのは、環境計測等、屋外でポータビリティに優れた電気伝導率計を開発する際に温度補償機能の必要性が高いということが挙げられる。すなわち、海水、淡水問わず、イオン量の計測等、微量なイオンが含まれている電解液の伝導率測定

においては、さほど温度係数に関する厳密な議論は必要がなく、濃度検出を重視する場合が多い。従って、代表的な電解質における温度係数をあらかじめ算出しておき、温度補償機能のついた伝導率セルを用いて、屋外での電気伝導率計測とその比較を簡便に行うことが優先されるということである。

57. 文献 33, p.2.
58. イオン伝導の解釈として遷移状態理論を適用することを考える場合、電場に置かれた荷電粒子が活性化に要するエネルギーが与えられた場合、必ずイオンの位置交換が生じ、イオン伝導に寄与するということが前提である。従って、この理論に従う Arrhenius 式により説明されるという状況は、
- ・イオン移動が他の溶存種に妨害されない。
 - ・無限希釈におけるイオン独立移動の法則 (Kohlrausch) が成立する。
 - ・Debye-Hückel 理論 (連続媒体中の点電荷の移動) を想定する。
- という条件が成立することが必要となる。実際には荷電粒子に有限の大きさがあることや、イオン移動における荷電粒子同士の相互作用が働き、上記のような条件が整うこととは殆ど考えられないことから、むしろ、電解質溶液では VTF 式が成立する方が一般的と言える。
59. C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3244 (1972).
60. H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, 645 (1921).
61. G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339 (1925).
62. G. Tammann, W. Hasse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **156**, 245 (1926).
63. G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1959).

本論文において Adam, Gibbs により提唱された式の導出過程は以下の通りである。彼らは統計的視点からの解釈により、低い流動性を有する高濃度電解質溶液では、イオン移動は液体中の局所的には独立した微視的空間におけるすべての粒子の協同的移動によるものであると仮定した。その際、統計力学的解釈から誘導される遷移状態理論による Arrhenius 型温度依存性は再配列が生じる確率関数 W で次式(r15)で表される。

$$W = A \exp[-z^* \Delta \mu / kT] \quad (r15)$$

ここで

z^* : 協同的に移動を起こす最小の領域の大きさ (における粒子数)

$z^* \Delta \mu$: 領域における粒子の再配列に必要なポテンシャルエネルギー

k : Boltzmann 定数

ところで巨視的範囲における 1 モルあたりの再配列エントロピー S_c は協同的再配列が生じる最小領域でのエントロピー s_c^* と系内に存在する統計力学的な視点での最小領域の数の積の総和である。従って最小領域における現象は全て同一の事象であると仮定できるため、アボガドロ数 N_A をもちいて

$$s_c^* / z^* = S_c / N_A \quad (r16)$$

と表すことができる。ここでそれぞれ式(r16)を式(r15)に代入すると、

$$W = A \exp(-s_c^* N_A \Delta\mu / kT S_c) \quad (r17)$$

$$= A \exp(C/T S_c) \quad (r18)$$

ここで、 $C = s_c^* N_A \Delta\mu / k$ (定数) であり、 s_c^* および $\Delta\mu$ は温度に依存しない統計的定数である。ここで巨視的な系のエントロピーを用いると系における再配列に要する熱量が所定の温度範囲において積分された定圧モル比熱 ΔC_p の積分値として表されるということから

$$S_c = \int_{T_0}^T (\Delta C_p / T) dT \quad (r19)$$

として表される。ここで T_0 は系全体の粒子配列に関するエントロピーが 0 になる理論的ガラス転移温度である。式(r19)を式(r18)に積分代入すると

$$W = A \exp[-C'T/(T - T_0)] \quad (r20)$$

$$= A \exp[-B/(T - T_0)] \quad (r21)$$

となる。この式の導出にあたっての前提是「イオン移動が媒体中を局所的に独立した微視的空間において協同的に生じる」ということであり、この前提を有する物質の場合、Arrhenius プロットは線形にならない。同様の理由による式の導出は Rao および Angell により、Bond-Lattice 理論から算出されている。この確率関数の導出により得られた物性値の温度依存性は、

$$\text{イオン伝導 (conductivity)} \quad \lambda = \lambda_0 \exp[-B/(T - T_0)] \quad (r22a)$$

$$\text{流動度 (fluidity)} \quad \varphi = \varphi_0 \exp[-B/(T - T_0)] \quad (r22b)$$

$$\text{イオン拡散 (diffusivity)} \quad D_i = D_0 \exp[-B/(T - T_0)] \quad (r22c)$$

等にそれぞれ適用されている。

64. C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, **68**, 218 (1964).

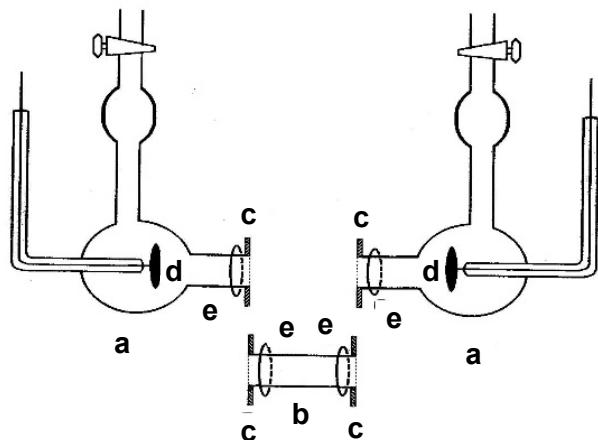
65. C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1917 (1964).

66. 自由体積理論による前指数項 $AT^{1/2}$ の導出は Angell らにより溶融塩を用いた系におい

て行われた。(文献 64, 65 を参照のこと。) ただし、この式の導出を行っているにも関わらず、その後の実験値との比較検証は Adams らにより導き出された前指数項が温度に依存しない式(r19)を用いて行われている。Angell らは文献 59 p.3996 において、「当量伝導率における前指数項 $T^{1/2}$ は実験値との一致を検討するのにあまり影響を与えない」主旨を述べている。

67. E. Rhodes, "Fused Salts as Liquids", Eds. R. A. Horne in "Water and aqueous solutions –Structure, Thermodynamics, and Transport Process"- pp.175-243 (1972).
68. M. A. B. H. Susan, A. Noda, and M. Watanabe, "Diffusion in Ionic Liquids and Correlation with Ionic Transport Behavior", Eds. H. Ohno, in "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids" pp. 55-74, (2005).
69. H. Ohno, M. Yoshizawa, and T. Mizumo, "Ionic Conductivity", Eds. H. Ohno, in "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", pp.75-81, (2005).
70. M. Spiro and F. King, "Transport Properties in Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions", Eds. D. Inman and D. G. Lovering in "Ionic Liquids", pp. 57-77 (1981).
71. D. Bamford, G. Dlubek, A. Reiche, M. A. Alam, W. Meyer, P. Galvosas, and F. Rittig, J. Chem. Phys., 115(15), 7260 (2001).

(a)



(b)

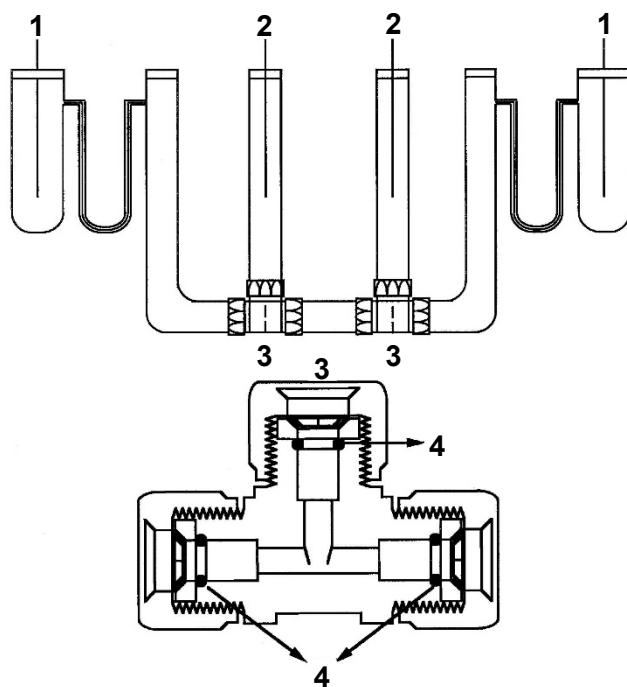
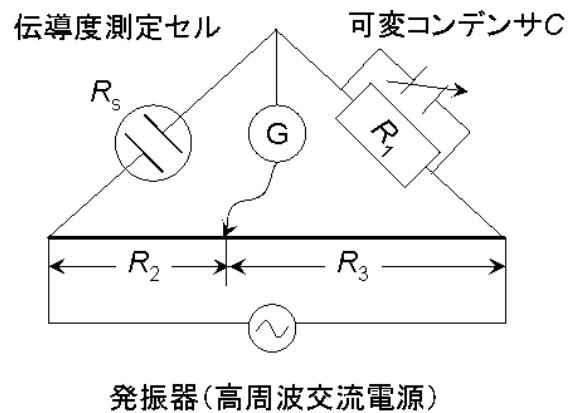


Fig. 1 交流による絶対値測定用電気伝導率セル³¹. (a) Jones セル. a. 半セル, b. 可変長を有する中室, c. フランジ, d. 白金黒電極, e. O-リング. 密着させたフランジはその外側からクランプにより同心円状に重なるように固定され, 測定中動かないように固定されている.
 (b)絶対値測定用直流伝導率セル. 1. 電流プローブ電極, 2. 電圧プローブ電極, 3.ナイロン T ユニオンジョイント, 4.O リング



発振器(高周波交流電源)

Fig. 2. コールラウシュブリッジの回路図. R_1 :固定抵抗, R_2, R_3 :可変抵抗, G:検流計.

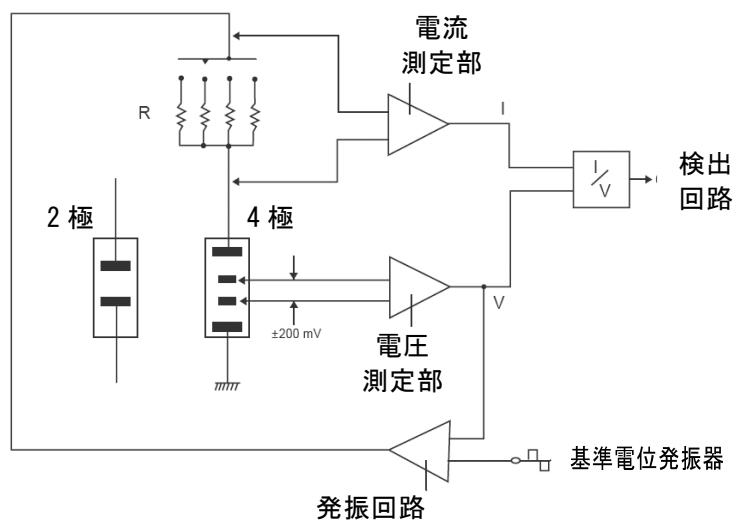


Fig.3 交流自動平衡ブリッジ

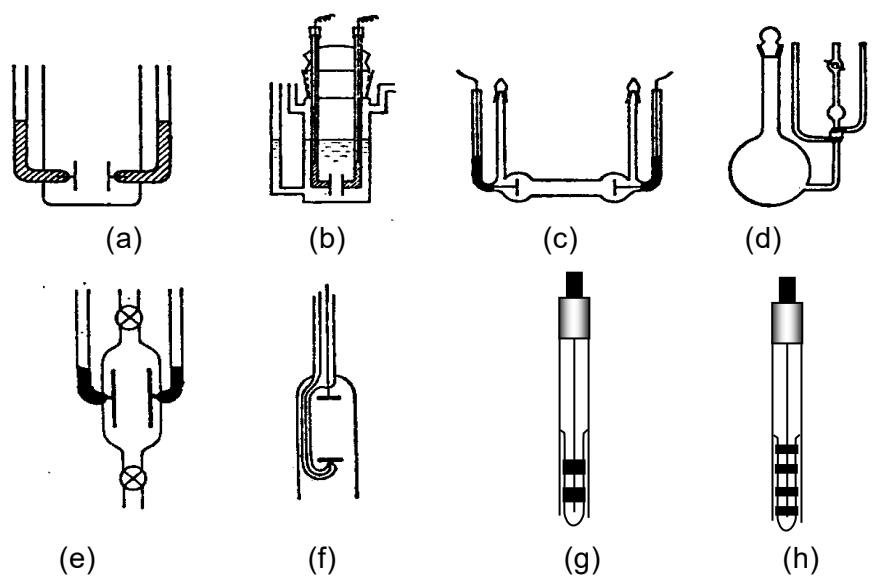


Fig.4. 電気伝導率測定セルの例

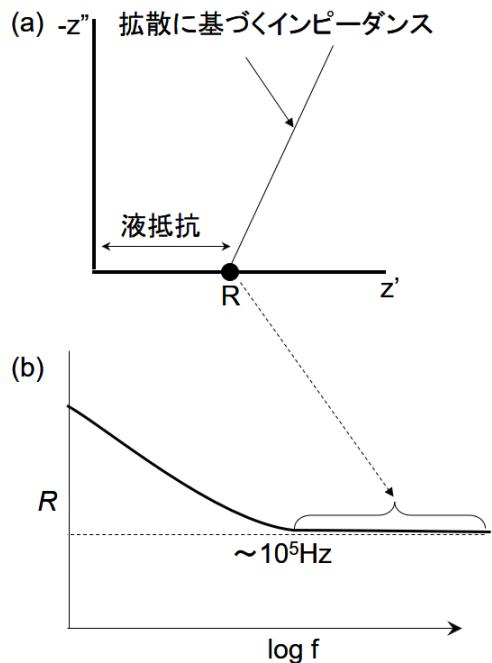


Fig.5 代表的な溶液抵抗測定の(a)複素インピーダンスプロットと(b)対応する Bode プロット. 高周波領域において電極界面における分極の発生がなくなると, 印加電圧と電流との位相差がなくなり, プロットは実軸上に存在する. Bode 線図上では抵抗値が周波数に依存しないこととなり, (b)のようない定値を示す.

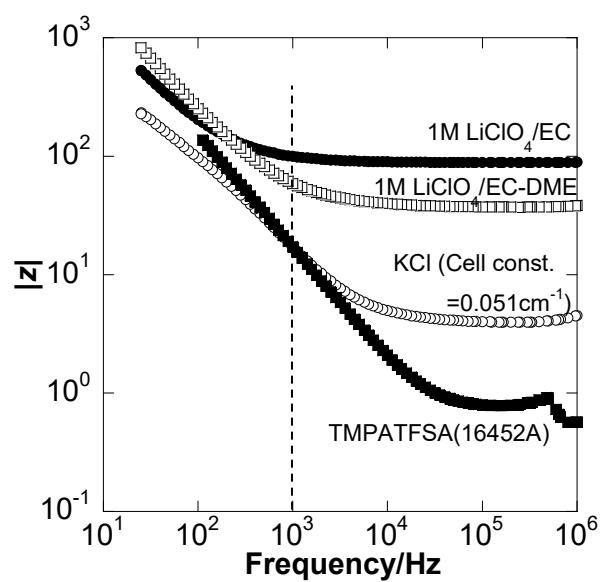


Fig. 6. 各種電解液における交流インピーダンスの絶対値 $|Z|$ の周波数依存性(Bode's plots). TMPATFSA (テトラメチルプロピルアンモニウムテトラフルオロビスルフォンアミド)において記載の 16452A は Keysight 社(旧 Agilent Technology) 製セルを示す.

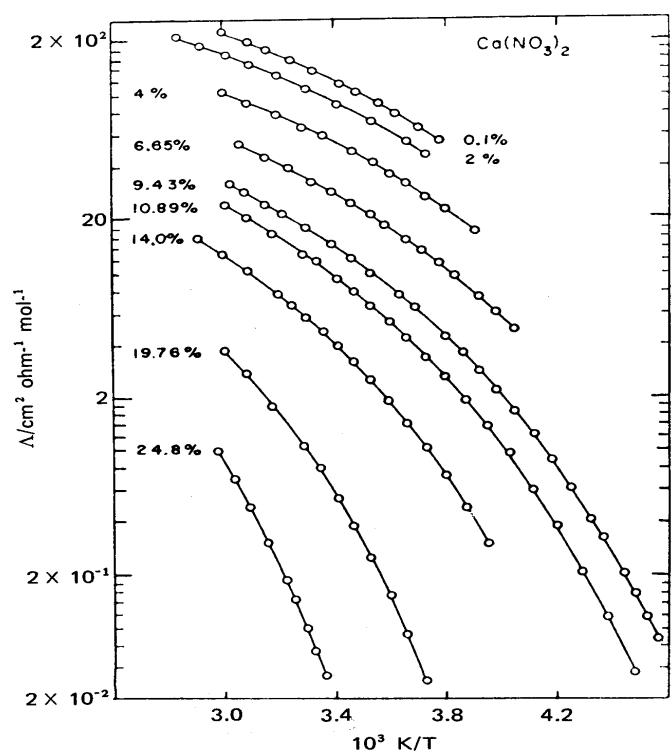
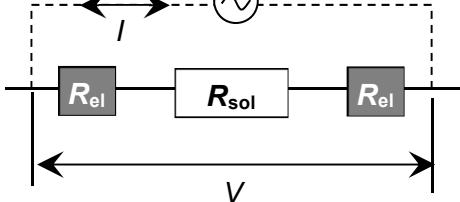
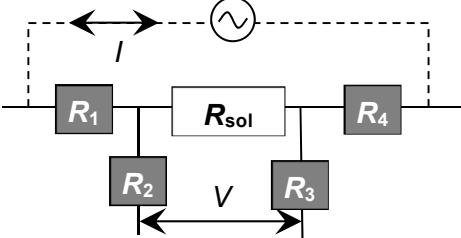


Fig. 7 . $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液の電気伝導率の温度依存性.
濃度単位は重量%⁵⁹.

Table 1 ITS-90 の温度指示に基づき IUPAC により新たに定められた KCl 標準溶液の比電気伝導率 κ の値³¹.

$t/^\circ\text{C}$	0.01 mol/kg KCl	0.1 mol/kg KCl	1 mol/kg KCl ($10^4 \kappa/\text{S m}^{-1}$)
0	772.92 ± 0.23	7116.85 ± 2.85	63488 ± 25
18	1219.93 ± 0.37	11140.6 ± 4.5	—
20	1273.03 ± 0.38	11615.9 ± 4.6	99170 ± 40
25	1408.23 ± 0.42	12824.6 ± 5.1	108620 ± 43
30	1546.63 ± 0.46	14059.2 ± 5.6	118240 ± 47

Table 2. 2極法と4極法の比較

	2極法	4極法
等価回路模式図		
特徴・長所	<ul style="list-style-type: none"> メンテナンスが容易 構造が簡単なため安価なものが多い。 粘性の高い試料やコロイド溶液などへの使用には適している。 	<ul style="list-style-type: none"> いかなる伝導率領域においても電流電位応答が線形である。 キャリブレーション測定と伝導率測定における伝導率領域が異なっていても良い。 フローセルでも浸漬セルでも適用可能 高い伝導率を有する試料には理想的 伝導率が低い試料においては、浮遊容量の効果が補償されれば使用可能。
短所	<ul style="list-style-type: none"> 電場効果が生じるため電極は容器の中心部に配置する必要がある。 電気伝導率の高い試料の場合分極の影響を無視できない。 伝導率のキャリブレーションにおいては2桁程度異なる伝導率を有する試料を2種類程度用いて行うことが望ましい。 	<ul style="list-style-type: none"> 4極とも試料と接する（浸漬される）必要があるため、微少試料においては適していない。（3～4cmの電極間距離が必要） フロー法による測定には適さない。
測定範囲	白金黒有： $> 3 \text{ mS cm}^{-1}$ 白金黒無： $> 1 \text{ mS cm}^{-1}$	白金黒有：広い伝導率領域にて適用可能 白金黒無： $> 100 \text{ mS cm}^{-1}$