高導電性カーボンブラックの電気伝導特性とストラクチャ

正員 遠藤 守 信 (信州大)

非会員 加藤 厚 志 (信州大)

正員 上野 秀 樹 (信州大)

非会員 白石 稔 (公害資源研)

1. ま え が き

カーボンブラック (Carbon Black: 以下 CB と略記する) は、炭化水素の不完全燃焼,あるいは熱分解によって生成される炭素のコロイド状微粉末であり,量的には主としてタイヤなどのゴム補強に用いられている。また,現在ではその原料,製造方法によって様々な特性を有する百数十種類の CB が製造され,印刷インク,塗料,プラスチック,化学品,電池などの広範な分野で応用されている『古くて新しい』重要な工業材料である。特に近年,その改善された導電性能はルクレンシェ型マンガン電池などの性能向上に貢献しており,電池用途を中心として,プラスチック,磁気テープ,ゴム,セメントの導電性フィラーや,導電性インクなどとして電気材料としての用途も重要な部分となってきている。

CB に関する研究は古くから行われているが,1930年前後の CB に関する研究では直接的に CB 粒子を高精度で観察することはできず,もっぱらベンゼン吸液量などからの粒子の凝集体についての化学的特性に関する知見が中心であった。1940年に CB の電子顕微鏡研究が初めて発表されて以来⁽¹⁾,物理,化学的両側面からの解明が進み,CBの研究は電子顕微鏡の発達と共に大きな進歩をとげてきた。一方,1970年代に

入って天然ガスや石油蒸留ガスなどの原料事情の変化で新しいタイプの CB が登場し,また,新しい用途の展開と共に,従来の特性評価法では不十分な点が多くなってきており,基礎,応用両物性の系統的研究が求められているのが現状である⁽²⁾。特に合成ゴムや高性能電池,ケーブル,メモリーディスク,燃料電池用電極,あるいは,耐静電プラスチックなどの導電フィラーに用いられるようになって,その導電性能は極めて重要な特性の一つになってきている。しかしながら新しい高導電性 CB の電気特性評価や,その解析の上で極めて重要なミクロ,マクロな構造との関連性についての詳細な研究はなされてはいない。すなわち,数個以上の CB 微粒子の連鎖状凝集体の発達の度合は慣用的に CB の「ストラクチャ」と称され,低,中,高ストラクチャになるほど凝集の度合が増し,定性的に電気伝導性も増加すると考えられてきた。一方,凝集粒子内における電気抵抗率も,個々の粒子のミクロな結晶学的構造によって変化しよう。すなわち,導電性の解析にはマクロなストラクチャと,ミクロな結晶学的構造の両面からの解析が必要である。かかる観点から本論文では,近年開発され,その用途が著しく拡大しているいわゆる高導電性 CB に関し,そのミクロ,マクロな構造と電気伝導特性との関係について検討したものである。特に高分解能電子顕微鏡を用いる系統的な解析手法によって,電気物性とミクロ,マクロな構造との相関性を明らかにし,その導電メカニズムについて考察する。更に,CB をホスト材料として,半金属のグラファイトから合成金属を生成する方法として知られる FeCl_3 とのインターカレーションによって,CB より高い導電性を付与する試みについても検討する。

Electrical Conductivity and Structure of Highly Conductive Carbon Black. By Morinobu Endo Member, Atsushi Kato Non-member, Hideki Ueno, Non-member, (Faculty of Engineering, Shinsyu University), Minoru Shiraishi, Non-member (National Institute for Pollution and Resources)

遠藤守信: 正員, 信州大学工学部電気工学科

加藤厚志: 非会員, 信州大学工学部電気工学科

上野秀樹: 正員, 大阪大学博士課程 (現在, 住友電気工業)

白石 稔: 非会員, 公害資源研究所

すなわち、本論文は CB の導電メカニズムを基礎、応用上の両側面から解析し、また、より高い導電性を付与する可能性について検討を加えたものであり、高品位、高性能導電性 CB としての付加価値性を更に高め、その新しい展開に寄与することを目的としている。

2. 実験方法

実験に供したサンプルは、高電気伝導性 CB として市販されている代表的な 3 社の CB ④, ⑤, ⑥ ならびに比較のための典型的なゴム補強用 CB ⑦ である。

高分解能電子顕微鏡観察は、炭素材料に関して A. Oberlin によって確立された系統的な電子顕微鏡解析法を用いて行った^{(3)~(5)}。すなわち、明視野、002 暗視野像、格子像を併用して、対象である CB のミクロ、マクロな構造を観察した。サンプルはカーボン膜で補強した電子顕微鏡グリッド上に分散せしめ、350kV の加速電圧によって観察した (JEOL, 3500)。かかる入射電子線の高圧加速電圧によって、高い透過性が得られ、比較的大きな粒子形状を有する CB の内部構造の解明が容易となった。

更に、炭素に関する X 線回折の手法 (学振法) により、それぞれの CB の結晶性 (面間隔、結晶子径) を定量的に評価した。この際、サンプル中に 10 wt/% の X 線回折グレードの標準シリコン粉末を混入し、Si の 111 回折線によって回折角ならびに回折ピーク幅を補正する方法によって、炭素の層面間隔 $d_{(002)}$ および c 軸方向の結晶子の厚さ L_c を炭素の 002 ピークより求めた。

CB サンプルの電気抵抗率は、CB の電気抵抗の測定に慣用的に用いられる方法によった⁽⁶⁾。すなわち図 1 (a) に示すような内部円筒型の直径 2 cm の黄銅製金型を用い、図 1 (b) に示す簡易 4 端子法によって測定した。またこの方法によって、CB 圧粉体の電圧-電流特性を見かけ密度の関数で測定した。すなわち、

図 1 カーボンブラック粉体の電気抵抗測定方法

Fig. 1. Experimental equipment and circuit for measurements of resistivity (a) and current-voltage characteristics (b) of carbon blacks.

一定量 (1.00 g) の CB をベークライト製の円筒内に充填し、上部よりハンドプレスで加圧し上下方向での抵抗 R を黄銅製の上下圧端子間で測定して、その密度-抵抗率特性を求めた。このとき、CB の重量を W (g)、ピストン間の長さを H (cm)、金型内径を D (cm) とすれば、CB の嵩密度 d (g/cm³) は

$$d = \frac{W}{\frac{\pi D^2}{4} \times H} \text{ (g/cm}^3\text{)} \dots\dots\dots (1)$$

となる。測定に用いた CB の He 密度は島津製 He ピクノメータ (1302 型) で測定し、それぞれ④ (1.93 g/cm³)、⑤ (1.96 g/cm³)、⑥ (2.09 g/cm³) であった。

圧粉体の上下方向 (圧力方向) の体積固有抵抗 ρ は、

$$\rho = \frac{R \times \frac{\pi D^2}{4}}{H} \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)} \dots\dots\dots (2)$$

で求められる。

更に、CB の固有のストラクチャを破壊した場合の抵抗率の変化についても調べた。すなわち、それぞれの CB を、アルミナ製球石を用いたボールミルによって 24 時間壊砕した試料について、同様の測定を行った。また、サンプルの CB を圧縮して成形したペレット状サンプルについて上下より電極を圧着し、ソルバーサイクルを用いた極低温装置を使って、圧粉体の電気抵抗の温度変化を 300~45 K の範囲で測定した。

3. 導電性カーボンブラックの構造

高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) による CB ④, ⑤, ⑥ の明視野、002 暗視野、002 格子像の代表例を図 2 に示す。各サンプルの形態的な均質性は高く、いわゆるストラクチャの形成の度合は、それぞれのサンプルではほぼ等しい。

図 2. A1~A3 は CB ④ の観察結果である。明視野像より、CB 一次粒子は比較的大きな球状であり、平均的な直径は 50 nm である。また 002 暗視野像より、炭素層面の平行積層構造が発達しており、比較的大きく発達した結晶子から構成されていることが観察される。また格子像から、個々の炭素層面は長さがおよそ 5 nm であり、同心状に約 20~30 枚が平行に積層した結晶子より成り、それらが全体としてオニオン構造を形成していることがわかる。

図 2. B1~B3 は CB ⑤ についての結果であるが、⑤ は CB ④ に比較して一次粒子はかなり小さく、平均の一次粒子径は 20 nm 程度である。この一次粒子は二次元鎖状に連続した集合体を形成している。炭素

(A1~3) カーボンブラック④ (B1~3) カーボンブラック⑤ (C1~3) カーボンブラック⑥

図 2 各種導電性カーボンブラックの電子顕微鏡解析結果 (1: 明視野像, 2: 002 暗視野像, 3: 002格子像)

Fig. 2. Transmission electron microscope (TEM) photograph of conductive carbon black ④, ⑤, ⑥. (1) bright field image, (2) 002 dark field image and (3) 002 lattice image.

層面の平行積層も、5層程度と小さな結晶子で形成されている。また、ストラクチャの発達度もCB ④よりも低く、より一次元性の高いCBと言える。

図 2. C1~C3 はCB ⑥の結果である。個々の一次粒子径は約 30 nm で中心部は中空状であり、凝集した気泡状の集合体組織である。各気孔状粒子のまわりの炭素層面の平行積層の程度も 10 層程度であり、後述するように典型的なハードカーボンの組織に対応している。個々の一次粒子は複雑に接合し合い、二次元的に発達した高度なストラクチャを形成している。すなわち、炭素層面は網状に広がり、連続体的な組織となっていることが明白である。

図 3 は比較のためのゴム補強用 CB ⑩ の TEM 写

図 3 カーボンブラック⑩ (ゴム補強用) の TEM 像 (明視野像)

Fig. 3. Transmission electron microscope photograph (bright field image) of carbon black ⑩ for rubber reinforcement grade.

図4 各種カーボンブラックのX線回折パターン
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of carbon black ①, ②, ③.

真（明視野像）であるが、上述の導電性CBとは異なり個々の粒子は独立しており、ストラクチャの発達度は導電性CBに比べて極めて低く、ゴムとの混練性や分散性を向上させ得る構造となっている。

各CBのX線回折の結果を図4に示す。002ピークから求められる002層面間隔 $d_{(002)}$ は、それぞれ①(0.344 nm)、②(0.352 nm)、③(0.383 nm)であり、結晶化度は①→②→③の順に低くなる。学振法により002回折線の半価幅から求められる平均の結晶子の厚さも1.5~3.0 nmであり、③→②→①の順で結晶が大きく成長している。これは、図2のTEM観察結果ともよく一致している。しかしながら、いずれのCBにおいても炭素網平面の三次元的積層を示す112回折線は観測されず、個々の層面が乱雑に積み重なったいわゆる乱層構造（Turbostratic Structure）であり、明確な三次元黒鉛構造は形成されていないことがわかる。

以上より高導電性CBの平均的な構造モデルは図5(a)のように表されよう。すなわち、図5(b)のHessによって提案されたゴム補強用などに用いられる一般のCBモデルとは異なり、ストラクチャが著しく発達した構造となっている。個々の粒子の大きさ、結晶性そしてストラクチャの程度は、CBの電気伝導性を評価する指標となる。また、このようなマイクロ、マクロな構造は導電性CBとプラスチックとの複合材を形成する場合、混練性や分散性を検討する上でも重要である。

図5 カーボンブラックの構造モデル図

Fig. 5. Structural model of carbon black. (a) Conductive carbon black. (b) Hess's model.

4. 導電性カーボンブラックの電気抵抗と導電メカニズム

導電性CBの電圧-電流特性の一例としてCB①に関して、嵩密度をパラメータとして測定した結果を図6に示す。低電圧ではオーミック特性が成立し、嵩密度をパラメータとしてその電気抵抗率が評価できることが知られる。CB②、③およびその壊砕品、ならびにタイヤ用CB④の測定結果を図7に示すが、これらのサンプルでもCB①と同様のオーミック特性が成立している。

図8は嵩密度-電気抵抗率特性であり、この場合の

図6 カーボンブラック①の「V-I」特性

Fig. 6. V-I characteristics of carbon black ①.

図7 各種カーボンブラック圧粉体の「V-I」特性
Fig. 7. V-I characteristics of compressed carbon blacks.

図 8 カーボンブラック電気抵抗の嵩密度依存性
Fig. 8. Electrical resistivity of carbon black measured as a function of apparent density.

測定電流は 1~20 mA で変化させ、抵抗率は 2 回の実験の平均値を取った。各 CB とも圧粉体の抵抗率は密度の増加と共に減少し、高密度では飽和する傾向を示す。最大到達密度はおよそ 1 g/cm³ であり、これは前述した真空度の He 密度に対して約 50% の充てん度に対応している。同一密度 (0.5 g/cm³) ではその抵抗率は、⑤ (0.32 Ω·cm) → ④ (0.18 Ω·cm) → ③ (0.08 Ω·cm) の順に小さくなり、③ が最も高い導電性を示す。またゴム補強用 CB ⑩ に比べて ③ では一けた以上も高い導電性を有している。高密度をパラメータとしての抵抗率の測定において、等しい圧縮圧力でも CB の種類によって密度が上がらず、特に CB ③ で顕著であった。これは先に述べたストラクチャの高低を反映したものであり、CB ③ の二次元的なストラクチャの高さが圧縮性を困難にしていると考えられる。

また第 8 図中に示したように、壊砕粉体の抵抗率はそれぞれ一様に増加している。HRTEM 観察によると、24 時間の壊砕処理によってストラクチャはおおむね 1/3~1/4 程度に低下していることが観察された。ストラクチャの破壊が電気抵抗に大きな影響を与えることが明白である。同一の壊砕プロセスによっても CB の種類によって抵抗率の増加の割合が異なっているが、それぞれ 3~5 倍に抵抗率が増している。したがって、それぞれの粉体を用いて、プラスチックなどとの複合材を形成する場合、混練中の破断ストレスなどによって CB の微細化が進行し、CB の抵抗が増加する可能性を考慮しなければならない。

3 つのサンプルは、共にゴム補強用に比較して高い電導性を有するものの、その電導性の寄与が前述したミクロな結晶学的構造と、マクロなストラクチャとい

図 9 カーボンブラック圧粉体の電気抵抗等価回路モデル

Fig. 9. Equivalent electric circuit of compressed conductive carbon blacks.

う 2 つの立場から見た場合、3 種のサンプルではそれぞれ事情が異なっている。等しい密度を有する導電性 CB 圧粉体の電気的等価回路は図 9 のように考えられる。すなわち、CB 圧粉体は一次粒子内抵抗成分 r_i の総和 Σr_i と界面接触抵抗成分 r_s の総和 Σr_s との直並列回路を形成し、 Σr_s と Σr_i によって CB の抵抗率の違いが現れると考えられる。すなわち、黒鉛化度が高く比較的大きな一次粒子で構成され、ストラクチャも比較的発達している CB ④ では、⑤、③ に比べ Σr_i は小さい。しかし CB ③ に比べて二次元的なストラクチャは発達していないので、 Σr_s は CB ③ よりも大きくなると考えられる。一方、ストラクチャが良く発達した CB ③ では、 Σr_i は結晶化度の関係で比較的大きいものの、発達したストラクチャによって Σr_s が一番小さくなり、その結果、CB ④ よりも圧粉体の抵抗率は小さくなると推定される。CB ⑤ は、比較的低結晶化度が低くかつ小さな一次粒子でストラクチャの発達度もさほど高くないために、圧粉体の抵抗が最も高くなる。壊砕処理によってストラクチャが 1/3~1/4 に低下した場合、あるいはストラクチャが未発達の CB ⑩ などでは Σr_s が増加するため圧粉体の抵抗率が 3~5 倍、更には 10 倍以上にもなることが理解される。

図 10 は各 CB 圧粉体の電気抵抗率の温度依存性である。図から明らかなように、④ と ⑤ および ③ では特性に大きな違いがある。すなわち、④ では温度が下がるにつれて、電気抵抗も減少する金属的な正の温度係数を示すが、⑤、③ では逆に半導体的な負の温度係数を有する。このような温度特性の原因として、接触抵抗 Σr_s と粒子内抵抗 Σr_i を考えた場合、 Σr_s は温度に対して一定で変化しないと考えられるために、主として Σr_i の変化が反映されたものであると言える。したがって抵抗の温度特性は CB 粒子内の導電メ

図 10 カーボンブラックの電気抵抗-雰囲気温度依存性

Fig. 10. Relative temperature dependence of resistance on conductive carbon blacks.

カニズムを判断する上で重要である。

炭素材料の構造は生成法、原料によって異なるが、そのミクロな基本構造は、炭素の sp^2 共有結合で構成される二次元網平面であり、三次元的規則性の有無によって黒鉛構造と乱層構造の2つの代表的な構造となる。一般に、ハードカーボンは直径 6 nm 程度のマイクロポーと、その周辺の厚さ 6~7 nm 程度の炭素層面の積層したドメイン構造を有しており、3,000°C 付近の高温熱処理によっても、層面の発達はほとんどなく、またその積層構造も乱雑ないわゆる乱層構造のままである。一方、ソフトカーボンは、炭素層面の積層ドメインが μm オーダ以上の広範囲にわたって選択的に良く配向した炭素層面が特徴であり、3,000°C 付近での熱処理によって、その層面は大きく合体して発達し、三次元的グラファイト積層構造も構成される。ここで得られた結果は、CB は黒鉛化しにくくハードカーボンに属しているというこれまでの知見に変化はないが、かかる導電性 CB ではその黒鉛化性に若干の違いがあり得ることを示唆している。すなわち、微視的には CB ③、④ は極めてハードカーボンの性であり、⑤ は比較的ソフト性を持った CB であると言える。そして、前述したように一次粒子内のミクロな構造の違いはその電子輸送特性に変化をもたらす、当然そこでの電気伝導性にも影響を及ぼす。

1,000~2,000°C 付近で有機物を炭化して生成される炭素材料は、炭素網平面周辺部のダングリングボン

図 11 炭素材料のエネルギーバンドモデル

Fig. 11. Energy band model of carbon materials.

ドに π 電子が捕獲されて完全に満たされていた下部 π バンドに正孔が形成され、一般にホール過剰の P 型電導を示す。結晶構造から導電性 CB ③、④とも定性的にはほぼ同様の電子構造を有すると推定される。一方、CB ⑤では d_{002} から上下 π バンドの重なりが一部生じていると考えられる。すなわち、van der Waals 力で結合した層面間の間隔が 0.344 nm 以上では、完全な乱層構造であり、また 0.344 nm より小さく理想的グラファイトの 0.335 nm に近付くほど、van der Waals 力が強くなり、その結果完全な三次元的積層の割合が増す⁽⁷⁾。この結晶化度の変化は電子構造にも反映され、それぞれ図 11 に示すバンド構造に対応したものとなる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。すなわち、CB ⑤では若干三次元性を持つ部分が存在し得ると考えられ、抵抗の温度係数がキャリアの移動度によって支配される正の金属的傾向を示すようになる。これは黒鉛の電気抵抗の温度依存性と一致した傾向である。すなわち、黒鉛の導電率 σ は

$$\sigma = \frac{1}{e(n_h + n_e)\bar{\mu}} \dots \dots \dots (3)$$

と表される⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

ここで e は電子の電荷、 n_e, n_h は電子、正孔の密度であり、黒鉛では $n_e \approx n_h \approx n_i$ である。また $\bar{\mu}$ は電子、正孔の平均の移動度である。また、

$$n_e + n_h = 2n_i = 2A k T \ln \left[1 + \exp \frac{E_0}{2kT} \right] \dots \dots \dots (4)$$

であり、総キャリア数 $2n_i$ は、絶対温度 T と共に増加する。なお、ここで A は定数、 k はボルツマン定数、 E_0 は上下 π バンドの重なりである。また、 m^* を黒鉛基底面内のキャリアの有効質量とすると平均の移動度 $\bar{\mu}$ は、

$$\frac{1}{\bar{\mu}} = \frac{m^* v}{e \times 10^7} \left(\frac{1}{L_p} + \frac{1}{L_b} \right) \dots \dots \dots (5)$$

となる。ここで、 L_b は結晶間の散乱因子であって、温度に対して一定であり、またフォノン散乱による平均自由行程 L_p は $T^{-1.6}$ に比例する。この $2n_i$ と $\bar{\mu}$

によって、三次元的黒鉛ではほぼ温度の降下と共に抵抗率も減少する傾向を示すことになる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

一方、CB ⑤、⑥ ではまだ微小なバンドギャップを有しており、温度によってキャリア数が大きく変化するため、負の温度係数を示すものと推定され、乱層構造の炭素と同じ傾向である。すなわち、一般に結晶性の悪い炭素材料の場合、導電率を σ とすれば次式が成立する⁽⁸⁾。

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{kT}\right) + \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/n}\right] \dots\dots\dots (6)$$

ここで、第1項は温度によるキャリア数の変化を、第2, 3項はホッピング伝導を表しているが、比較的炭素化が進行しているCBでは第1項の影響が最も大きいと考えられ、温度低下に対して抵抗が増大する傾向が理解される。

5. FeCl₃ とのインターカレーション

FeCl₃ を用いて、CB のインターカレーションを two-zone 法を用いて行った。図12に示すように、サンプルと FeCl₃ を重量比 1:5 に設定し、通常第1ステージが形成される 300℃ にて3日間保持した⁽¹²⁾⁽¹³⁾。インターカレーション用の母材は、層面構造の最も発達したCB ④、および Ar 中にて 2,800℃ で15分間熱処理して黒鉛化度を高めたCB ④ 2800を用いた。図13は、オリジナルのCB ④ と ④ 2800 をホストとして、FeCl₃ でインターカレーションしたCBの体積固有抵抗の嵩密度依存性である。

④ 2800 の抵抗率はオリジナルCB ④ に比べて増大しており、熱処理によってCB圧粉体の抵抗が増大するとした Schaeffers らの古い報告と一致した傾向である。また、CuK α 線を用いたX線回折によって、④ 2800 ではCB ④ よりも回折ピークが鋭く、かつ 002 回折角が高角度に移動しており、黒鉛化が進行していることが判明した。したがって、結晶成長によりCB一次粒子内では電気抵抗は減少していると考えられるが、圧粉体の体積固有抵抗が増加するのは、黒鉛化に伴うポリゴニゼーションの発生によってストラクチャが破壊され、その結果、粉体の界面抵抗成分が増大したためと考えられる。これは、一次粒子がポリゴニゼーションを起こし、ストラクチャの切断が起こっていることが HRTEM で確認されたことから伺われる。

オリジナルCB ④ をホストとした場合 (FeCl₃-④) では、インターカレーションによって抵抗率が大きく

図12 カーボンブラックへのインターカレーション (two-zone 法)

Fig. 12. Intercalation of FeCl₃ to carbon black by two-zone method.

図13 FeCl₃ をインターカレーションしたカーボンブラックの電気抵抗率の嵩密度依存性

Fig. 13. Electrical resistivity of FeCl₃ intercalated carbon black measured as a function of apparent density.

なった。これは FeCl₃ と CB との反応によるストラクチャの破壊によると考えられる。なお、FeCl₃ インターカレーションの形成に伴う回折線の出現も認められず、また、反応時のCBの重量増加も測定されなかった。すなわち、CB ④ ではインターカレーションは発生せず、むしろ FeCl₃ との反応によってCBのストラクチャの破壊が進行したものと考えられる。

一方、④ 2800 をホストとしたインターカレーション (FeCl₃-④ 2800) では抵抗率は低減しており、嵩密度 0.5 g/cm³ の圧粉体では ④ 2800 の抵抗率の約 30% に、またCB ④ の約 70% に減少していることがわかる。なお、④ 2800 の場合には FeCl₃ との反応後に若干の重量増加があり、その重量変化より組成は C_{37.7} FeCl₃ と評価された。また図14に (FeCl₃-④ 2800) の HRTEM 写真を示すが、粒子表面層のグラファイト層面が微細化したことが明らかである。すなわち、通常のグラファイト層間化合物のような明りょうな超格子ステージ構造は形成されないものの、一部

図 14 FeCl₃をインターカレーションしたCB④
(2,800°C 熱処理品)のTEM像

Fig. 14. TEM picture of FeCl₃ intercalated carbon black ④ heat-treated at 2,800°C.

にFeCl₃が層内に侵入し、アクセプタのドーピングによって粒子内における電導キャリア数を増加させる効果が生じたと考えられる。すなわち、熱処理によって粒子間の抵抗 Σr_i が若干増大したものの、インターカレーションによって粒子内の電気抵抗 Σr_i を著しく低減せしめる効果があったものと推定される。これは、樹脂との複合材において分散性や導電性を改善した応用上興味深い材料となり得る。

6. あとがき

近年、ますます需要が増している高導電性カーボンブラックについて、その電気伝導特性と導電メカニズムについて考察し、そのマイクロ、マクロな構造と関連して検討した。得られた結果を要約すると以下のよう

にまとめられる。

(1) 高導電性カーボンブラック (CB) は直線的な電圧-電流特性を有し、その圧粉体の電気抵抗率は密度に依存し、また一定密度における抵抗率はCBの種類によって異なる値を有する。

(2) 高導電性CBの導電性は一次粒子の結晶構造とその大きさ、ならびに一次粒子が連なって形成される一次元、二次元的鎖状組織、すなわち、ストラクチャーの発達具合によって影響される。

(3) 高導電性CBの構造と電気抵抗率の温度依存性より、種類によって黒鉛のような半金属のバンド構造を有するものと、上下 π バンド間に若干のエネルギーギャップを有する乱層構造炭素に対応する二つのタイプの構造を有するものが考えられた。

(4) ソフト性の高いCBでは、高温度の熱処理と続くインターカレーションの処理によって、その導電性がいわゆるドーピングの効果によって改善し得ることが見出された。

今後は、導電性カーボンブラックのマイクロ、マクロな構造制御による導電性能の改善を進めると共に、プラスチックとの複合材中での導電機構などの応用研究を展開する予定である。(昭和62年11月6日受付)

文 献

- (1) 仲田：炭素，106，111 (昭 56)
- (2) 稲垣：「炭素材料工学」65 (昭 60) 日刊工業
- (3) J. B. Donnet & A. Voet: "Carbon Black", Marcel Dekker, INC. (1976)
- (4) 蕨田：炭素，73，66，(昭 48)
- (5) J. N. Rouzand, F. Bensaid & A. Oberlin: "Characterisation des charbonnet des cokes par microscopie electronique par transmission", ENTROPIE N° (1983)
- (6) A. Espinola, P. M. Miguel, M. R. Salles & A. R. Pinto: Carbon, 24, 339, (1986)
- (7) Mering and Mair: les Carbons (Masson ed.) 1, 129 (1965)
- (8) P. Delhaes & F. Carmona: "Physical Properties of Non-crystalline Carbons", Chemistry and Physics of Carbon 17, Edited by P. L. Walker & P. A. Thrower, Marcel Dekker, Inc., 146, (1981)
- (9) J. Maire & J. Mering: "Graphitization of Soft Carbons", Chemistry and Physics of Carbon 6, Edited by P. L. Walker & P. A. Thrower, Marcel Dekker, Inc., 148 (1970)
- (10) C. A. Klein: J. Appl. Phys., 35, 2950 (1964)
- (11) C. A. Klein: ibid., 33, 3343 (1962)
- (12) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: Advances in Physics, 3, 137, (1981)
- (13) M. Endo, T. C. Chieu, G. Timp, M. S. Dresselhaus & B. S. Elman: Phys. Rev., 28, 6982 (1984)