crystal に属するものといえそうである。

附記：本研究の遂行に当つて、只野文哉博士を始め日立中研第四研究室の各位、特に菰田孜氏に多大の御援助御協力を蒙りましたことを申し添え、深甚の謝意を表する。又理論方面のことで種々御指導、御忠言を賜わつた学習院大学大川章哉教授、名古屋大学上田良二教授に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) F.C. Frank, Disc. Faraday Soc., No. 5 (1949) p. 48
- 2) 佐々木泰一, 東海電極技報, **15**, [2] (1954), p. 5

- 3) 野中甲蔵, 電顕学会 第2回シンポジウム予稿, (昭 29), p. 13
- 4) W. K. Burton, N. Cabrera & F. C. Frank, Nature **163** (1949), p. 398
- 5) Internat. Crit. Tab. III, p. 205
- 6) B.E. Warren & J. Biscoe, Jour. App. Phys., **13** (1942) p. 364
- 7) 都竹卓郎, 科学, **23** (1953), p. 32, 又は東海電極技報, **15** (1954), p. 1
- 8) H. Lipson & A.R. Stokes, Proc. Roy. Soc. (London), **181** (1942), p. 101
- 9) J. Hoerni, Nature, **164** (1949) p. 1045 (30, 3, 7 受理)

炭 素 類 の 電 気 伝 導 度

東京大学理学部 井口洋夫 遠井量相

The Electrical Conductivity of Carbons

Hiroo Inokuchi and Kazumi Tooi.

(Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo, Japan.)

The electrical resistivity of carbons was measured by the potential drop methods. When carbons were used as powdered form, the measurement of resistivity (ρ) depended strikingly upon the compressive pressure (p), and their relation was illustrated as follows;

$$\rho = a/p + b$$

The extrapolated values of resistivity ($\rho_{\infty} = b$) were classified to next groups by their linear extensions of layer planes of crystallites ($\bar{a}$); graphite 0.029 nm , $\bar{a} > 400 \text{ \AA}$, acetylene black 0.077 nm , $\sim 40 \text{ \AA}$, pitch cokes (calcinated at $\sim 1100^\circ\text{C}$) 0.083 nm , $\sim 40 \text{ \AA}$, pitch cokes 0.26 nm , $\sim 20 \text{ \AA}$, carbon black 0.32 nm , $20 \text{ \AA} - 30 \text{ \AA}$, charcoal $\sim 10^3 \text{ nm}$, $\sim 10 \text{ \AA}$ and the resistivity of pitch is $10^7 \text{ }\Omega\text{cm}$. The activation energy ($\Delta\epsilon$) calculated from the temperature dependency of resistivity is very small, for example $\Delta\epsilon$ of carbon black is the order of $10^{-2} - 10^{-3} \text{ eV}$. While some sorts of graphites (carbon brush) have shown transition from semi-conduction to metallic conduction at a certain temperature, ranged from 400°C to 500°C .

緒 言

非金属の中でもつとも金属に近い電気抵抗値を持つ炭素の物性は、その六員環網状平面の特殊な電子状態——いわゆる π 電子の存在に基づく場合が非常に多い。

然し一口に“Carbons”(炭素類)といつても、その種類は極めて多い。まずそれを大きく分類すると、「黒鉛化し易い炭素類」と「黒鉛化し難い炭素類」の二つに分けられる*。後者に属するものとしては、ベークライトを加熱分解して得る炭素

類などがあるが、いわゆる六員環網状平面の存在を特性とする炭素類の概念からすると特殊な位置にある。従つてここでは「黒鉛化し易い炭素類」に限定して考察する。

黒鉛化し易い炭素類に属するものは、気相の物質（メタンやアセチレン）を分解してできるアセチレン・ブラック、カーボン・ブラック、石炭石油の乾溜ピッチ等液状物質から得るピッチ・コークス類、またそれらの高温加熱によつて得られる人造黒鉛あるいは天然黒鉛、さらに範囲を拡げて木材等固相から生ずる木炭、砂糖炭等がある。

これらの炭素類をその電気伝導度の立場からみると、ピッチ・コークス、カーボン・ブラック等の電気伝導度は黒鉛の値 $1/1.00 \sim 1/1000$ のとなり、一方その原料であるピッチ等でいわゆる絶縁体に近い値になつてしまう。このように $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ から $10^{10} \Omega \text{ cm}$ もの広範囲に亘る炭素類の電気伝導性の測定結果とその構造との結び付きについて述べる。

電気伝導度の測定法

電気材料として実用度の高い炭素類の電気抵抗の測定方法は昔から非常に多いが⁴⁾⁵⁾⁶⁾、特に目新しい点はない。

測定方法はまず粉末を使用する場合と、電極の

* この分類について S. Mrozowski¹⁾は「黒鉛化しやすい炭素類」を“soft carbons”，又「黒鉛化し難い炭素類」を“hard carbons”と呼び、R. E. Franklin²⁾は“non-graphitizing carbons”と呼んでいる。この「黒鉛化し難い炭素類」の構造は、炭素の六員環の間に複雑な架橋結合ができ、その網状平面の発達を著し

Fig. 1 Aromatic cross-linking structure²⁾

く妨害している状態が考えられるが、H. L. Riley³⁾が六塩化ベンゼンにナトリウムアマルガムを作用してできる「炭素含有量 80 % の化合物」に対して与えた仮想的な構造，“aromatic cross-linking structures”（第1図）が一つのモデルになると思われる。

ような成型品の測定の場合と二つに分けられる。粉末の場合には、吾々が既に報告したように⁷⁾、第2図に示す装置によつて測定した。すなわち粉末状態の試料をベークライト製の円筒（内径 0.8 cm）につめて、 200 kg/cm^2 程度まで圧縮して測

(1) Bekelite cylinder (2) Level
(3) Weight (4) Specimen

Fig. 2 Measuring apparatus (1).

定する。然し装置に使用した材料の点から、この方法は高温における電気伝導度の温度変化を測定するのには用いられない。その場合には成型品の測定の場合と同じように試料に針をさして測定し、試料をつめる円筒としては磁器製のものを用いる（第3図）。

(1) Pyrex glass (2) Needle for potential lead
(3) electric furnace (4) Specimen

Fig. 3 Measuring apparatus (2)

成型品の場合には、例えば切口一稜 0.5 cm、長さ 3 cm の塊に 0.5 アンペアの電流を流し、その中心部で 0.5 cm の間隔における電圧降下を測定する。この場合、炭素成型品と電極との間の接触を良くするために普通水銀か錫箔を用いるが、高温での測定には適用できない。その場合には、金箔を用いるかまたは試料に金属——例えば銀とかアルミニウム——を蒸着して測定した。

測定する抵抗値は $10^{-3} \sim 10^{10} \Omega$ 程度であるから、最も普通に用いられる電圧降下法で測定する。

炭素類の室温における電気抵抗値

一連の炭素類の電気抵抗値を粉末状態で測定した。その測定において粉末を圧縮する圧力 (P) と電気抵抗値 (ρ) との間には、 p が $30 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 以上で、

$$\rho = \frac{a}{p} + b \quad (1)$$

Table. 1 The electrical resistivity and crystallite dimensions of carbons.

No.	Substance	Ωcm $\rho_{\infty}(=b)$	$\bar{a}^*$	No.	Substance	Ωcm $\rho_{\infty}(=b)$	$\bar{a}^*$
1	Graphite			23	三池E	0.18	} ~30 Å
2	人造黒鉛 CB-2	0.025	} >400 Å	24	三池F	0.18	
3	日本黒鉛 CP	0.040			mean value	0.18	} 20 ~30 Å
4	日本黒鉛 CP	0.033		25	Carbon Black-(II)		
5	Acheson No. 38	0.018		26	日本化成油	0.28	
	Kings Flake	0.029		27	帝国石油	0.39	
	mean value	0.029		28	日本石油	0.28	} ~30 Å
6	Acetylene Black		} ~40 Å	29	東京ガス	0.39	
7	日本窒素-A	0.089			Micronex No. 2	0.20	} ~17 Å
8	日本窒素-B	0.089		30	mean value	0.32	
9	東海電極特別品	0.065			Coal (heat treated at 800°C)		
	東海電極極光印	0.065		31	鴻基炭 (30) treated by HCl & Pyridine	0.75	
	mean value	0.077				0.60	} ~10 Å
11	Pitch Cokes (calcinated at ~1100°C)		} ~40 Å	32	Charcoal		
12	Great Lake	0.080		33	木活	2.9×10^3	
13	東洋カーボン	0.065		34	性糖	1.2×10^3	
14	大日本防	0.082			砂	4.7×10^3	
15	日本カーボン-A	0.128			mean value	10^3	} 17 Å
	日本カーボン-B	0.128		35	Coal		
	mean value	0.083		36	鴻基炭 (35) treated by HCl	1×10^7	
16	Pitch Cokes		} ~20 Å			0.2×10^6	
17	日本カーボン	0.155		37	Pitch		} 14 Å
18	日立製作所	0.34		38	帝国カーボン	7×10^7	
	大日本防	0.24		39	帝国カーボン	3×10^8	
	mean value	0.26			東京ガス	10^{10}	
16	Carbon Black (I)		} ~30 Å				
20	三池A	0.18					
21	三池B	0.18					
22	三池C	0.17					
	三池D	0.17					

* $\bar{a}$ is the linear extension of layer plane.

炭素類の電気抵抗値の温度特性

Wallace⁹⁾ や Coulson¹⁰⁾ は帯構造の理論から、

* 本田, 大内: 豊田の報告 (日化, 76, 367 (1955))
では、炭素の比抵抗 ρ と荷重 p の間には一般式として

$$\rho = AP^{-1} + B$$

の関係式が成立し、 n は炭素類によつて $1/2$ から 2 までの値を示すことが報告されている。

の関係が成立つ。なお圧力と抵抗値については色々な関係式が呈出されているが^{4), 8)}*, 式の形は粉末同士相互の接触の影響によると考えられる。従つて炭素の構造と電気抵抗値との関係を論ずる場合には、式そのものの形はあまり意味を持たない。

今圧力 p を無限大に外挿した場合の値 $\rho_{\infty} = b$ を色々な炭素類について比較してみると、第1表のように各グループについて大体一致し、この結果から逆に電気伝導度から炭素類を分類することができる。

黒鉛の単結晶の電気伝導度は金属伝導性を持つことを示しているが、これは G.H. Kinchin¹¹⁾ によつて Travancore 産の単結晶の電気伝導度が測定され、 $+4.2^\circ\text{K}$ の低温から金属伝導の特性を示し、この理論を支持する結果を与えている。然し普通吾々が測定する一般の炭素類は、成型品でも、粉末でも多結晶で液体空気の温度から、

500°C の範囲では第2表及び第4図に示すように半導体的温度特性 $\rho = \rho_0 e^{\Delta E / 2kT}$ を示し、その活性化エネルギー ΔE は非常に小さい。

Table. 2 The value of ΔE of carbons. (from the temperature dependency of electrical resistivity)

Substance	range of exp. temp.	$\Delta E(e.v.)$
carbon black (Miike)	20°C~500°C	0.009
carbon black (Cosmos No. 1)	20°C~500°C	0.037
carbon black (Tokyo Gas.)	20°C~500°C	0.031
Graphite (Ceylon)	-170°C~ 20°C	0.0014
carbon black (Excelsior)	-170°C~ 20°C	0.006
acetylene black (Denki Kagaku)	-170°C~ 20°C	0.0008

Fig. 4 The temperature dependency of electrical resistivity of carbons (I)

ところで、黒鉛化の非常に進んだ多結晶の人造黒鉛——例えば 2500°C 或はそれ以上の温度で温度処理したカーボン・ブラッシュでは、第5図に示すように 400~500°C の間で、半導体特性から金属特性への変化、いわゆる変曲点を生ずる。こ

Fig. 5 The temperature dependency of electrical resistivity of carbons (II)

の結果は温度処理によって炭素の六員環網状平面の発達及び配列の進行すなわち単結晶への近接を示すことになるであろう。

討 論

常温における電気抵抗値は第1表のように、各種の炭素類によつて大体一定した値を示す。この粉末における電気伝導度は、微細結晶自身の電気抵抗値、その接触点の数、接触面積等炭素の結晶面の大きさに関係する項（云い換えれば六員環網状平面の面積）と、結晶粒子の周囲に存在する“vitreous”な物質の関係する項に分けられる。その内、“vitreous”な物質は気相から得た炭素類（カーボン・ブラック、アセチレン・ブラック等）では電気伝導度に影響を与える程存在せず、又液相、固相より得た炭素類も、1000°C あるいはそれ以上の温度にすると、“vitreous”な部分が炭化あるいは気化すると考えられる。従つて、電気抵抗値が“vitreous”な物質の影響を受けていると考えられる No. 36 の無煙炭、No. 37—No. 39 の高温処理を受けていないピッチ・コークスを除いては、X線廻折の結果から得られる a 軸方向の大きさ（六員環網状平面の大きさ）と電気伝導度は大凡一義的な関係で示される（第1表）。

然しこれら一連の炭素類を更に高温で熱処理した場合には（1000°C~3000°），その電気伝導度と網状平面の大きさ、磁気係数等との比較において興味ある関係が存在する結果が赤松教授の許において得られている¹²⁾。

なお、No. 35 の鴻基炭を 800°C で3時間加熱すると、No. 30 の試料のようにその X 線廻折の結果から期待される電気抵抗値を示す。かつその温度処理において $\bar{a}$ の値はほとんど変化しないから、No. 35 及び No. 36 の値が著しく大きいのは、“vitreous”な部分に基づくと考えてよいであろう。

電気抵抗値の温度変化は前章で述べたように、普通の炭素類の電気抵抗値 (ρ) が半導体特性、

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{\Delta E}{2kT} \quad (2)$$

で与えられる。ここで ΔE は活性化エネルギー、 ρ_0 は定数である。ところで縮合多環芳香族化合物のように単一純粋な有機半導体においてはこの式

が完全に満足されると考え、帯構造の理論を用いると活性化エネルギー $\Delta\epsilon$ は充満帯と導電帯の間隔に対応する。Mrozowski はこの考え方をそのまま炭素類に応用し $\Delta\epsilon \approx kT$ で半導体伝導から金属伝導へ移行すると考えている¹³⁾。この考え方を第2表の炭素類に適用し $\Delta\epsilon = kT$ と置いて T を計算してみると、カーボン・ブラックのコスモス No. 1 では -60°C で、又天然黒鉛では -260°C で反転点が生じる筈であり、 500°C までには反転点は全然ない実験事実と非常に異なる。この矛盾は(2)式をそのまま炭素類のような系に適用したためでむしろ(2)式をより一般化した $\rho = \sum_n \rho_{0n} \exp \Delta\epsilon_n / 2kT$ のような型で表わすべきかも知れない。なお色々な炭素類についての $\Delta\epsilon$ は大体 $10^{-2} \sim 10^{-3} e.\Delta$ 程度である。例えば E.A. Kmetko の焼成セルローズの場合¹⁴⁾ も又 J. Sandor の焼成コークスの結果¹⁵⁾ も大体この程度の値になる。

以上のように炭素類の電気抵抗値は依然不明な点が多いが、更に総合的に色々な物性——磁気係数、Hall 効果等——を同一試料について行うことによつて漸次解明するであろう¹²⁾。

最後に本研究の直接指導を受けた赤松秀雄教授に心から感謝の意を表し、又X線廻折の結果を与

えられた高橋浩氏に御礼申上げる。

引用文献

- 1) S. Mrozowski: Phys. Rev., **85**, 609 (1952)
- 2) R. E. Franklin: Acta. Cryst., **4**, 253 (1951)
- 3) J. Gibson, M. Holoman, H.L. Riley: J. Chem. Soc., **1946**, 456
- 4) J. Brunner and H. Hammerschmid: Z. Elektrochem., **40**, 60 (1934)
- 5) R. Holm: Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern, **7**, 217 (1929)
- 6) 高橋治男: 日化, **71**, 361 (1950); 炭素, **2**, 196 (1951)
- 7) 赤松秀雄, 井口洋夫: 日化, **70**, 185 (1949)
- 8) E. Ryschkewitch: Z. Elektrochem., **28**, 289 (1922)
- 9) P.R. Wallace: Phys. Rev., **71**, 622 (1947)
- 10) C. A. Coulson: Nature, **159**, 265 (1947), Proc. Phys. Soc., **65A**, 815 (1952)
- 11) G.H. Kinchin: Proc. Roy. Soc., **217**, 9 (1953)
- 12) 赤松秀雄: 未発表
- 13) S. Mrozowski: J. Chem. Phys., **21**, 492 (1953)
- 14) E.A. Kmetko: Phys. Rev., **82**, 456 (1951)
- 15) J. Sandor: Proc. Conf. Ultrafine Structure of Coals and Cokes, London, 342 (1944)

金属黒鉛刷子に関する研究

松川達夫* 庄司啓一郎**

Research on Metal-Graphite Brush.

By Tatsuo MATSUKAWA and Keiichirō SHŌJI

Metal-graphite brushes are produced by 10-40% graphite, 0.1-10% lead and the rest copper by powder metallurgy. In this investigation copper-lead-alloy coated graphite powder invented by the author is used instead of employing individual powder. In this coated powder method, the distribution of copper, lead and graphite is uniform and the combination of metal and graphite is tight remarkably as compared with in ordinary method. Therefore, the characteristics of the brush.....abrasiveness, cross braking strength, electrical resistivity, wearing etc.,.....show superior results.

I 緒言

金属黒鉛刷子は普通、黒鉛 18~35%, 銅残部

よりなる焼結合金で造られ、大容量回転変流機交流側、鍍金用発電機、高速度大容量誘導電動機、自動車始動用電動機等に用いられる。我国に於て始めて金属黒鉛刷子が製造せられたのは大正の始めで、銅粉末の混合物を熱圧或は冷圧加熱による

* 工博, 大阪大学教授 ** 工, 大阪大学講師
昭和30年5月9日受付