

研究トピックス



高損失材料(グラファイト混合物)の誘電率と導電率の関係

Relationship between permittivity and electric conductivity of high loss (graphite mixture) materials

Noboru Yoshikawa

東北大学大学院環境科学研究科、工学部材料科学総合学科 吉川 昇
〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02
e-mail: yosin@tohoku.ac.jp

1. はじめに

ステンレスの酸洗スラッジから有価金属を回収するため、マイクロ波加熱を用いて還元前の脱水・乾燥等を行なうことを検討した。このためには、主成分の水酸化鉄や鉄の水和物を加熱する目的でマイクロ波のサセプターとしてグラファイトの添加が必要であった[1]。ところが、図1に示すように、マイクロ波加熱を起し易くするためにグラファイト(C)を添加し過ぎると、マイクロ波がペレットの中まで入らなくなる事が分かった。

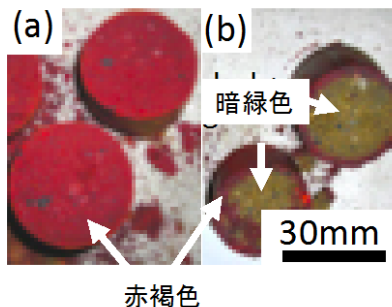


図1: マイクロ波加熱(2.45GHz, 1kW, 1min.)した FeO(OH)/C 混合粉末ペレットの写真、FeO(OH): 暗緑色、Fe₂O₃: 赤褐色、(a) FeO(OH)/C = 1, (b) FeO(OH)/C = 0.25

(マイクロ波加熱により、FeO(OH)がFe₂O₃に変化し、色が変わる。)物質へのマイクロ波電磁場の浸透距離(δ)は、誘電体の場合、Eq. 1 で、また導電体の場合、Eq. 2 で示される。ここで c : 光速、 $\omega = 2\pi f$, f : 周波数、複素(比)誘電率 $\epsilon_r = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$, 透磁率: μ 、導電率: σ である。Eq.1 は $\mu = \mu_0$ を仮定している。

$$\delta = \frac{\sqrt{2}c}{\omega \sqrt{(\epsilon_r')^2 + (\epsilon_r'')^2 - \epsilon_r'}} \quad (1)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu \sigma}} \quad (2)$$

グラファイト粉末の混合体においては、グラファイト組成により誘電体から導電体への遷移が生じる。この時の浸透距離はどうなるのかと言う疑問がある。一方、混合体の有効物性を議論する場合、マイクロ波の波長に対し、添加物であるグラファイトの粒径は十分小さい。この場合、電磁波は個々の粒子による散乱ではなく、有効物性値を感じ取る事になる[2]。

有効物性値を見積もるためには、幾つかの混合則が

ある。混合則を用いて、グラファイト混合物の有効誘電率を見積もるためには、グラファイトの誘電率を代入しなければならない。導電性物質であるグラファイトは、負の誘電率を有するのか？この点は、本研究会のテーマである。またこのような導電性物質と誘電体の混合物では、導電率のパーコレーションが起こる。この現象も視野に入れて、実験データと、混合則による有効誘電率のフィッティング、グラファイトの誘電率と言う事を課題とする。そして高損失材料の誘電率と導電率関係について述べる。

2. 混合体の誘電率、導電率測定

2-1. 誘電率

ベクトルネットワークアナライザ (Agilent type 5062A) を用いて同軸伝送ライン法により FeO(OH)/C 混合粉末の誘電率の測定を行なった。試料の混合粉末は、中空円筒の治具(外径 7mm, 内径 3mm, 長さ 3mm)内に圧粉した。複素誘電率の周波数依存性について得られた結果の 1 例を図 2 に示す。C 組成が小さい場合(図 2a)、比誘電率の実部、虚部共に周波数と共に小さくなる傾向を示したが、C 組成が大きくなると、比誘電率の実部が負の値になることが分かった(図 2b)。これは 2-2 で示すように、混合粉の導電性が高くなる事に起因しており、本測定法の測定範囲を越えているためである。従ってこの負の値が妥当であるとは言いが、「金属は負の誘電率を持つのか」という研究会の表題に関しては、肯定的な結果である。

図 3 にはグラファイトの組成(体積分率)による比誘電率の実部、虚部の測定値を示した。実部の値は、C = 8vol% 付近でピークを有し、ピーク以上の C 量では、C 量と共に負の値に向け減少する事が分かった。

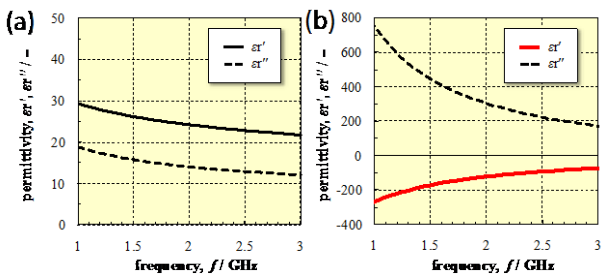


図 2、比誘電率の周波数依存性、C 体積分率、(a)8.18%, (b)11.2%

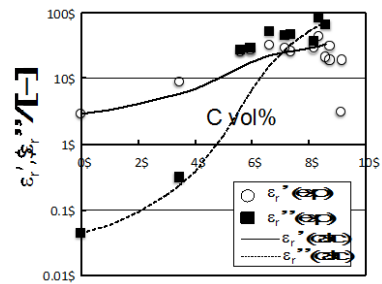


図 3、比誘電率の C 体積分率依存性(測定値)、○: ϵ_r' , ■: ϵ_r'' , 実線、破線はフィッティング曲線

2-2. 直流導電率

混合粉末試料を直径 6mm、長さ 10mm の容器内に圧縮して充填され、両端の導電性ペーストを塗布し、直流導電率を 2 端子法で測定した。導電率の C 体積分率依存性を図 4 に示す。C 体積分率 = 10%程度で、急に導電率が増加している事が分かる。これはパーコレーションと呼ばれる現象であり、C 粒子同士が接触し、電流パスが形成されるために生じる。

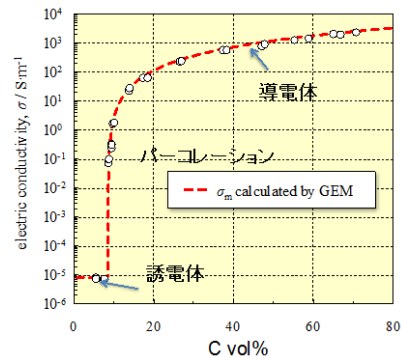


図 4、直流導電率の C 体積分率依存性、○: 測定値、破線: フィッティング曲線

2-3. マイクロ波浸透距離の見積もり

図 4 に示すように、C 量によって混合粉末体はパーコレーションの閾値を境に、誘電体から導電体に遷移する事が分かった。それぞれの領域に対し、Eq.1 と Eq.2 により、マイクロ波の浸透距離を見積もった。図 5 に示すように、誘電体領域の場合のマイクロ波浸透距離は、導電体域の場合の浸透距離と互いに外挿した関係にある事が確認された。またパーコレーション閾値の付近においては、どちらの式からみずれることが分かった。

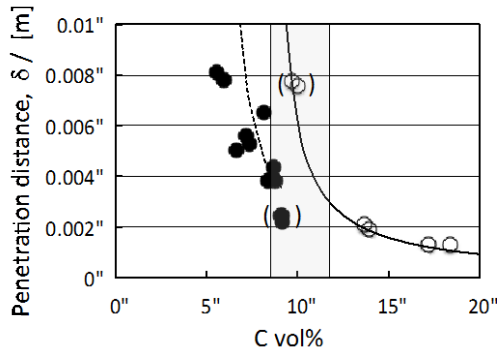


図5、(a)Eq. 1 および(b)Eq. 2 により見積もったマイクロ波浸透距離

3. 誘電率、導電率の混合則

測定した誘電率や導電率等の有効物性値を用いてマイクロ波浸透深さを推定したが、混合則を用いて計算した値と、測定値との比較を行なう。

3-1. 誘電率の混合則

既に数多くの混合則が提案されている[4,5]。その代表的な物を紹介すると、母相、第2相の誘電率を ϵ_1, ϵ_2 および、第2相の体積分率を f とすると、Eq. 3による体積分率の加算則である「べき乗」則がある。べき乗指数 n において、 $n = 1$ が直列、 $n = -1$ が並列に対応する。

$$\epsilon_m^n = (1-f)\epsilon_1^n + f\epsilon_2^n \quad (3)$$

また $|n| < 1$ の場合、Eq.4 に示す Lichtenecker 則がある。

$$\log \epsilon_m = (1-f)\log \epsilon_1 + f\log \epsilon_2 \quad (4)$$

これらは、たとえば第2相が粒子状であった場合、その形状や結合状態については考慮できないし、それぞれの粒子による電場の変化等は考慮されていない。

母相中の存在する粒子に依る電場の影響は、Clausius-Mossotti の式により表されるが、これから派生した誘電率混合則として Maxwell-Garnett 則(Eq. 5) が良く用いられている。母相(h)の中に介在物相(i)が複数個、体積分率 f_i で存在する場合の有効誘電率 ϵ_m を表す式である。

$$\epsilon_m = \epsilon_h + \frac{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^n f_i (\epsilon_i - \epsilon_h) \sum_{k=1}^3 \frac{\epsilon_h}{\epsilon_h + N_{ik} (\epsilon_i - \epsilon_h)}}{1 - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n f_i (\epsilon_i - \epsilon_h) \sum_{k=1}^3 \frac{N_{ik}}{\epsilon_h + N_{ik} (\epsilon_i - \epsilon_h)}} \quad (5)$$

この式においては、粒子の形状を反電場係数 N_{ik} として導入している。指数 k は x, y, z 座標を意味する。

粒子が球状であれば $N_{ik} = 1/3$ であり、2相のみであれば、Eq. 6 のように簡単になる。

$$\left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_m + 2\epsilon_h} \right) = f_i \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h} \right) \quad (6)$$

これに対し、有効媒質近似(Effective Medium Approximation: EMA)による混合則がある。これは1個の介在物相に対して、母相と他の介在物相から構成される周囲媒質を1つの有効媒質として複合(有効)誘電率 ϵ_m を計算する方法であり、2相のみで介在物相が球状であればEq. 7 で表される。

$$(1-f_i) \left(\frac{\epsilon_h - \epsilon_m}{\epsilon_h + 2\epsilon_m} \right) + f_i \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \right) = 0 \quad (7)$$

ところで、Maxwell-Garnett 則では、パーコレーションの存在を表す事ができないが、EAM ではそれが可能である。しかし球を仮定した Eq.7 ではパーコレーションは $f=1/3$ で生じる事になる。

3-2. 導電率における GEM

Eq.3~7 の混合則は、導電率にも適用されている。ここではEAM を更に拡張し、一般化した GEM(Generalized Effective Medium Approximation)混合則[6]について紹介する。これはEq.8 で示されるが、ここでは図4の誘電体域と導電体域での導電率をべき乗則で表し、その指数 s, t 、およびパーコレーションの閾値 f_c が含まれる。これらは全て実験的に求められるパラメーターである。 f_c の代わりに N_{ik} のような形状因子でも置換えられる。

$$(1-f_i) \left(\frac{\sigma_h^{1/s} - \sigma_m^{1/s}}{\sigma_h^{1/s} \{ (1-f_c)/f_c \} \sigma_m^{1/s}} \right) + f_i \left(\frac{\sigma_i^{1/t} - \sigma_m^{1/t}}{\sigma_i^{1/t} \{ (1-f_c)/f_c \} \sigma_m^{1/t}} \right) = 0 \quad (8)$$

この式を用いて、複合導電率をフィッティングした曲線を図4 に赤破線で示している。この1つの式で、測定領域の全組成を表せる事は非常に興味深い。

3-3. 高周波における誘電率と導電率の関係

これまでの混合則の議論は主に直流電場(電流)の場合への適用を考えた。しかしながら高周波においては、誘電率と導電率の間の関係は区別が難しくなり、複合則を扱う上で検討が必要である。複素誘電率と複素導電率の間にはEq.9,10 のような関係にある。

$$\sigma = (\sigma' - \sigma'' \cdot i) \approx (\sigma' - \omega \epsilon'' \cdot i) \quad (9)$$

$$\epsilon = (\epsilon' - \epsilon'' \cdot i) \approx (\epsilon' - \sigma' / \omega \cdot i) \quad (10)$$

これによると複素導電率の虚部が複素誘電率の実部に
対応し、複素誘電率の虚部が複素導電率の実部に
対応する。これは、導電性を有する誘電体の複素誘電率、
複素導電率の混合則への適用にも議論されるが、金属
やグラファイトの場合には、一般に $\epsilon'' = \sigma / \omega$ とはなら
ない点に注意すべきである。

3-4. 実験結果に対する symmetric state の適用

複合体の誘電率においてもパーコレーションが指摘
されており[7]、同様に Eq.8 は誘電率の複合則にも適
応されている[8]。Eq.8 の適応においては、2相の存在
状態について、図6のような場合を考慮する必要がある。
(b)のような状態においては導電粒子が結合し、パー
コレーションが生じる。

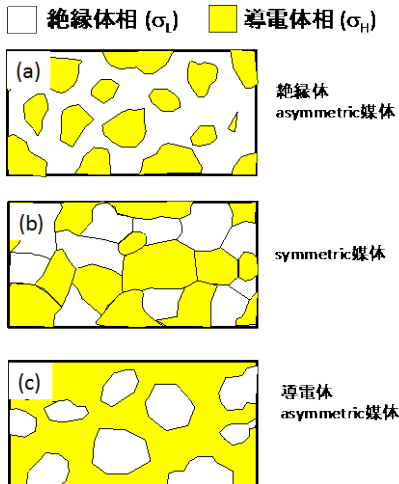


図6、複合体の構成相の状態(文献[9]を参考に作成)

ここで、(a) (c)の状態は、相1, 2に対し asymmetric な
配置であり、平均導電(誘電)率はべき乗則(べき乗指数
s, t)を用いて与えられる。それに対し、(b)の状態は、
symmetric な配置であり $s = t = 1$ である。上に示した
FeO(OH)/C 系の場合、導電性が高い領域では、誘電率
測定ができず、複合体誘電率のべき乗指数 t を決定す
る事ができないため、 f_c の実験値と $s=t=1$ とした有効
誘電率の混合則 Eq. 11 を用い、測定した複合体誘電率
のフィッティングを行なった。

$$f \frac{\epsilon_2 - \epsilon_m}{\epsilon_2 + A\epsilon_m} + (1-f) \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + A\epsilon_m} = 0, \quad A = (1-f_c) / f_c$$

4. 実験結果のフィッティングとグラファイト の誘電率

4-1. 混合則のシミュレーション(複合誘電率)

Eq.11 は、Eq. 8 より単純ではあるが、複素誘電率を
考える場合、数学的に興味深い特徴がある。Eq. 11 に
よる単純なシミュレーション結果を図7に示す。

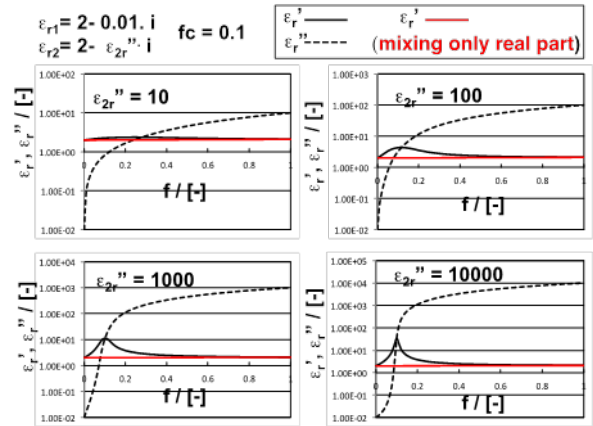


図7、混合誘電率の第2相体積分率(f)依存性
(第2相の誘電率虚部 ϵ_{2r}'' 変化)

Eq. 11 において実部のみ混合則の結果は、図の赤
線でするように単調な変化であるが(この場合、 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 2$
であり f による変化無し)、複素誘電率では、パーコ
レーション閾値(上図では $f_c = 0.1$)において、平均誘電率の
虚部は急激な増加を示す一方で、実部はピークを持つ。
このピーク高さは、 ϵ_{2r}'' の平方根にほぼ比例する事が分
かった。すなわち、平均誘電率の実部は、第2相の誘
電率虚部(Eq.10によれば、第2相の導電率に関する)
に大きく依存している。

4-2. 平均誘電率実測値のフィッティング

図3においては、複合誘電率の実測値において、C vol
= 8vol%程度にピークが存在する。Eq.11によりこの挙
動に関してフィッティングを行なった。この計算曲線
は、図3中に示してあるが、実部、虚部ともに実測値
と良好な一致を示す事が分かった。

4-3. グラファイト誘電率

ところで Eq. 11 を用いてフィッティングを行なうた
めには、グラファイトの誘電率を入力する必要がある。
前述したように、これは実測できなかった。図3のフ

フィッティングにおいて用いた値は、 $\epsilon_r = 1060 - 3568 \cdot i$ であった。この値について、既報文献との比較を行った。

表1に示すように、GEMによるフィッティングでは、これ以上の値も報告されているが、直接測定により得られた値よりは、相当大きくなる事が分かった。ただし、これらの相違の原因には、炭素材の相違や測定法の違い等も考えられる。

表1、既報グラファイト誘電率の比較

Ref.	ϵ_r'	ϵ_r''	備考
8	2003	1727	9.45GHz, 種々測定法, 室温, GEMによるフィッティング, carbon in PVC
8	5527	6452	10GHz, 室温, 種々測定法, 室温, GEMによるフィッティング, XE2 carbon in ラテックス CDF膜
10	~40	~25	直接測定 (同軸プローブ), activated carbon (Calgon APA)
10	~10	~5	同上, activated carbon (Alltech 5769)
10	~13	~4	同上, activated carbon (Sigma C-3014)
11	15~21	11~14	直接測定 (同軸伝送線法), activated carbon (AT-No.5)
11	18~25	11~14	同上, activated carbon (Artificial graphite)
11	15~26	5~10	同上, Pure carbon
11	6~9	1~2	同上, Carbon black

今回のフィッティングでは、グラファイトの誘電率実部は大きな正の値であると仮定し、平均誘電率を計算した。従って全体としては平均誘電率の実部は図8(a)のようなCvol%の依存性をとる事になるが、もしグラファイト誘電率の実部が、負であれば、(b)のようなフィッティングを行なう事も可能である。これらの点については、今後の検討課題であるとする。

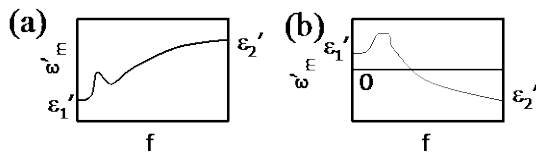


図8、平均誘電率実部のCvol%依存性の模式図

5. 結論

FeO(OH)/C混合粉末の誘電率、導電率測定を行ない、マイクロ波浸透距離の見積もりを行ない、誘電体、導電体を仮定した浸透距離が互いにコンシステントである事が分かった。

実測された誘電率を、混合則を基にフィッティングを行ない、グラファイトの誘電率を予測した。複素誘電率の混合則によると有効誘電率の実部にピークの存在を予想できるが、これを用いた上でグラファイト誘

電率実部の符号について、今後更に検討を行いたい。

参考文献

1. K.Kawahira, Y.Saito, N.Yoshikawa, H.Todoroki and S.Taniguchi, Metall. Mater. Trans. **45B**, (2014) 212-220.
2. A. Sihvola, "Electromagnetic Mixing Formulas and Applications", IET Electromagnetic Waves Series **47**, London, UK, (1999)
3. N. Yoshikawa, K. Kawahira, Y. Saito, H. Todoroki, and S. Taniguchi, J. Appl. Phys., **117**, (2015),084105-
4. R. Landauer, AIP Conf. Proc., **40**, (1978) 2.
5. W. R. Tinga, W. A. G. Voss, and D. F. Blosssey, J. Appl. Phys. **44**, (1973) 3897.
6. J.Wu and D.S.McLachlan, Phys. Rev. B, **56** (1997) 1236.
7. Q.Zhang, J.Zhai, L.Kong and X.Yao, Appl. Phys. Lett., **97** (2010) 182903.
8. D.S.McLachlan, A.Priou and I. Chenerie, E. Issac, F. Henry, J. Electromagnetic Waves and Applications, **6**,(9), (1992) 1099.
9. D.S.McLachlan, M.Blaszkiewics and R.E.Newnhan, J.Am.Ceram.Soc., **73** [8] (1990) 2187-2203.
10. J.E.Atwater and R.R.Wheeler Jr., Carbon, **41** (2993) 1801.
11. M.Hotta, M.Hayashi, M.T.Lanagan, D.K.Agrawal and K.Nagata, ISIJ Int., **51** (11) (2011) 1766.