粒子の帯電と粒子・壁面の静電気物性

増 田 弘 昭

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 ☎ 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

(2000年7月26日受理)

Particle Electrification and Electrostatic Properties of Particle and Wall

Hiroaki MASUDA

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University
Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

(Received July 26, 2000)

Particle electrification is an inevitable phenomenon in various powder handling processes. Here the contact electrification of particles is discussed and it is revealed that the physical properties as well as the contact potential difference between a particle and the wall have an important role in the particle electrification. In actual processes, particle concentration and equipment size can also affect the electrification. Additional important factors are time constants of charge generation and charge relaxation relating to the contact frequency between particle and wall. Further, a contact potential measuring system developed in our laboratory is discussed showing the effectiveness in the evaluation of functional composite particles.

1. はじめに

粉体は医薬、食品、電子情報機器など、多くの産業分野で利用されており、現在、殆どすべての産業を横断する研究対象として検討されている。粉体を扱うプロセスには乾式と湿式があるが、粉体粒子の帯電は乾式粉体プロセスにおいてしばしば経験する現象であり、帯電によって壁面への粒子付着や放電などを誘発し、生産障害を生じることがあり、最悪の場合には粉塵爆発を起こすこともある。また、一方では、大気汚染防止のための電気集塵をはじめ、静電粉体塗装、電子写真など、帯電粒子の運動制御を利用した技術が数多く開発され、実用されている。ふつう、粉体プロセスにおける粒子の帯電は種々の障害の原因と考えられているが、たとえば、乾式コピーの代表的方法である電子写真では粒子自身の構造や性質、静電気を利用した粒子の運動機構などをうまく設計して利用している。

粒子の帯電は粉体操作では避けられない普遍的な現象であり、いろいろな粉体装置や機器を設計したり、利用

したりする場合にも考慮すべき重要な問題である。この現象が十分理解できれば粉体粒子のより高度な利用も可能となるであろう。ここでは、粉体プロセスにおける粒子の帯電メカニズムと帯電量の制御に関して筆者らの研究の一端を紹介し、今後の可能性について考察する。

2. 帯電の原因

粒子は他の粒子や固体壁と接触すると容易に帯電する。粒子が帯電するメカニズムとしては、粒子表面へのイオンの付着や両物体間でのイオンの移動のほか、鉱石のトルマリンのように加熱や変形による帯電など、種々の原因が考えられる。しかし、多くの粉体粒子では、電子エネルギーの差による帯電が支配的と思われる。

金属どうしの接触ではフェルミ準位の高い方から低い方へ両者のフェルミ準位が一致するまで電子が移動し、フェルミ準位の高い(仕事関数の小さい)金属が正に、フェルミ準位の低い金属が負に帯電する。フェルミ準位は統計力学により理論的に導出された物質固有の特性値である。すなわち、全電子数一定、電子の全エネルギー一定、エントロピー最大、の3条件を満たす電子エネルギー分布が理論的にフェルミ・ディラックの分布関数で

与えられることから、その 50 % 値として定義されている。電子の熱運動エネルギー $k_B T$ が基準であるが、この値は 300 K で 0.026 eV であり、ふつう金属のフェルミ準位は温度に換算すると数万度に相当し、常温の金属はフェルミ準位までみなみと電子が満たされている状態にある。したがって、接触による電子の移動はしばしば水の流れにたとえられる。

半導体の帯電も同様に考えられ、定常状態において両固体の界面に蓄えられる電荷量はポアソンの式から求められる¹⁾。金属と絶縁物の接触帯電では仕事関数のほか、電子トラップの濃度や表面エネルギー状態（単位面積、単位エネルギー準位差における帯電サイトの数）に依存する²⁾。絶縁物どうしの接触についても、表面エネルギー状態を仮定して同様な式が得られている^{3,4)}。

いずれの場合も電荷移動後の表面電荷密度は仕事関数の差（フェルミ準位差）に比例することになるが、実用上重要な高分子化合物の電子状態は複雑であり、種々の検討が進められている⁵⁾。

3. 接触電位差と電荷の移動

仕事関数差 $\Delta\phi$ を電気素量 $\epsilon (= 1.6 \times 10^{-19} \text{ C})$ で割ってえられる電位差 V_c を接触電位差と言う。

$$V_c = -\Delta\phi / e \quad (1)$$

この式は電子に関するエネルギー収支式であり、接触電位差によるエネルギー eV_c が加わることで、両物体のフェルミ準位が最終的に等しくなることを表している。すなわち、接触電位差は電荷移動の駆動力と考えられる。筆者らの研究室では接触電位差の測定法を開発しており、その方法は後述する。

種々の粉体操作、例えば、粉体の空気輸送で見られるように粒子と器壁が高速で衝突する場合、電荷の移動は極く短時間に限られるが、このような高速帯電は次式でモデル化される^{6,7)}。

$$\Delta q = CV_c \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{g0}}\right) \right] \quad (2)$$

ここで、 Δq は電荷移動量 (C)、 C は接触部の静電容量 (F)、 V_c は接触電位差 (V)、 τ_{g0} は帯電の素過程での時定数 (s)、 Δt は接触時間 (s) である。

両物体の接触面積は粒子の表面積に比べて十分小さいのがふつうであり、(2) 式の静電容量 C は接触面積 S を用いて次式で近似される。

$$C = \frac{\epsilon_0 S}{z_0} \quad (3)$$

ただし、通常の粉体操作では表面エネルギー状態の大きさに依存すると思われる帯電は経験的に少なく、ここではその値は十分大きいと仮定した。

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)、 z_0 は接触物体間のギャップ (0.4 nm 程度) である。 z_0 は両物体の接触における最も安定な距離で 0.4 nm 程度とされているが⁸⁾、今後より詳細に検討する必要がある。なお、表面が半導体的である場合は z_0 を接触遷移層の厚さに、 ϵ_0 を物体の誘電率に置き換えることが必要である。

金属粒子と金属壁 ($\tau_{g0} \ll \Delta t$) では、(2) 式から $\Delta q = CV_c$ となり、両物体が分離する際の逆放電が無視できるなら金属粒子は強く帯電することがわかる⁹⁾。一方、完全な絶縁体粒子は帯電しないという実験結果¹⁰⁾があるが、筆者の経験によると素過程での電荷移動は大抵の場合、瞬時に起こるのではないと思われる。このとき、(2) 式の指数項は無限小となって、形式的には金属粒子の場合と同じになり、接触時間の具体的な値は要らなくなる。

電荷移動が瞬時に起きる場合、(3) 式の接触面積 S は接触過程における最大の接触面積であり、当然ながら、衝突の強さに依存する。両物体の表面が滑らかな場合、あるいは表面に微小な凹凸があっても衝突によって容易に潰されるような場合、弾性衝突に関する Hertz の理論が近似的に適用でき、 S は次のようになる。

$$S = 1.36 \rho_p^{2/5} k_E^{2/5} \varphi_a^{4/5} v_n^{4/5} D_p^2 \quad (4)$$

ここで、 ρ_p は粒子密度、 φ_a は粒子の形状係数（球のとき 1）、 v_n は衝突速度の垂直成分、 D_p は球相当径、 k_E は弾性特性定数である。

$$k_E = \frac{1 - v_1^2}{E_1} + \frac{1 - v_2^2}{E_2} \quad (5)$$

ここで、 v はポアソン比、 E はヤング率である。

(4) 式によると、接触面積は衝突速度の 0.8 乗に比例し、粒子径の 2 乗に比例する⁷⁾。したがって、電荷移動量は衝突速度の速いほど大きくなり、また、粒子径の 2 乗に比例する。

両物体間に作用する力が大きく塑性変形を伴う場合は、接触面積が増加すること以外に、帯電は物体表面だけではなく内部の性質にも依存する筈であるが、実際にはその効果ははっきりと現れるような場合には遭遇していない。しかし、両成分が相互に移動してたがいに相手表面の組成を変化させることと、表面に粒子衝突による応力が何回も加わって次第に硬くなることによる帯電の抑制は見られる¹¹⁾。

以上のように、粒子の帯電は物質固有の静電氣的性質である接触電位差に依存するだけでなく、接触面積の効果を通して、粒子と壁の物理的あるいは機械的な性質とも関係する。

4. 帯電プロセス

粒子と相手壁面の間の接触面積は、粒子の大きさに比べて非常に小さいのがふつうである。したがって、個々の粒子の帯電は、厳密には粒子表面や壁表面における組成や構造の分布に依存する筈である。これは粒子の帯電量分布の一因と考えられる。また、1個の粒子の帯電過程も、粒子表面での帯電電荷が表面あるいは内部に移動し易いかどうかで異なってくるであろう。仮に帯電電荷が次の接触までそのまま移動しないと、次の接触が粒子表面の全く独立な部分で起きれば、帯電は前回の接触と殆ど同じ量だけ増加するが、接触部分が重なったりすれば、帯電量の増加は小さくなる。一方、帯電電荷が瞬時に粒子表面で再配置されれば、帯電量の増加は粒子のどの部分が接触しても同じになる。しかし、このときでも、帯電電荷が電気影像効果（帯電した粒子が壁近傍に接近すると、粒子と反対の極性の電荷が壁内部に生じたのと同じ現象を生じる効果）によって粒子周りの電界を歪ませ、両表面間の電位差を小さくさせるので帯電量の増加は前回よりも小さくなる。

さらに、多くの粒子が装置壁面と何回も接触・衝突を繰返す場合、帯電した粒子群が空間電界を作るが、この電界も電荷移動に影響を及ぼす（空間電荷効果）。このような静電気的效果を考慮した帯電プロセスは次式で表わされる^{6, 12)}。

$$q = q_0 e^{-n/n_0} + q(1 - e^{-n/n_0}) \quad (6)$$

ここで、 n は任意の1個の粒子に注目したときの衝突回数、 n_0 は電荷移動の特性衝突回数、 q_0 は粒子の初期電荷(C)、 q はこの粉体プロセスで粒子の得る最終電荷である。

粒子と壁の材料が決まっている場合、 q と n_0 は装置の大きさ、取扱う粉体の濃度、および操作の方法（輸送の速さや攪拌の強さ）で決まる。例えば、空気輸送のような管内固気二相流で、接触による電荷移動が瞬時に起きると仮定できる場合は次のようになる。

$$q = \frac{\pi \epsilon_0 V_c D_p^2}{2 \alpha (1 + \alpha)} \quad (7)$$

$$n_0 = \frac{\pi D_p^2}{2 S (1 + \alpha)} \quad (8)$$

(7), (8) 式の分母の α は空間電荷効果と影像効果の比であり、装置が大きくなる、あるいは粒子濃度が高くなるとともに大きくなる。たとえば、直径 D の管内を混合比（粒子と空気の質量流量比） m で空気輸送される粒子群の場合は次のようになる。

$$\alpha = \frac{3 m \rho D \bar{u}}{4 \rho_p D_p \bar{v}} \quad (9)$$

Fig. 1 Electrification process depending on initial and final charge of particle.

ここで、 ρ は空気密度、 $\bar{u}$ は空気の平均流速、 $\bar{v}$ は粒子の軸方向平均速度である。

(6) 式は粒子の初期帯電量と最終帯電量を指数関数で結ぶもので、Fig. 1 に示すように、粉体操作においては必ずしも帯電が進行するとは限らない。すなわち、初期帯電量と最終帯電量の差違によって、除電されることも、あるいは逆符号に帯電されることもある。このように、プロセスの中では同一の粉体が異なる帯電挙動を示すことも予想される。

一方、粉体混合プロセスなどでは粒子の帯電と電荷緩和（電荷の漏洩）が同時に進行することが多い。このようなプロセスを扱うには、時間領域で考える方が便利である。粉体プロセスで扱う粒子の数は非常に多いので、離散的な現象である衝突を、粒子の衝突頻度を導入することで連続的な時間領域に変換する¹³⁾。

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_c V_c}{\tau_g} - \left(\frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_r} \right) q \quad (10)$$

ここで、 τ_r は電荷の緩和を指数則で近似したときの緩和時定数である。また、 τ_g は帯電の時定数であるが、素過程での帯電時定数 τ_{g0} ではない。

素過程での帯電が瞬時に起こると仮定し、衝突頻度 f が時間に依らないとすると、帯電時定数 τ_g は次のようになる。

$$\tau_g = \frac{n_0}{f} = \frac{\pi D_p^2}{2 f S (1 + \alpha)} \quad (11)$$

なお (10) 式の k_c は電荷移動容量で次のように表される。

$$k_c = \frac{\pi \epsilon_0 D_p^2}{2 \alpha (1 + \alpha)} \quad (12)$$

α は先に導入した空間電荷効果と影像効果の比である。

素過程での帯電が瞬時であっても、帯電の時定数 τ_g は (11) 式に示したように粒子の衝突頻度 f などに依存する¹³⁻¹⁶⁾。また、(4) 式で示したように接触面積 S は

粒子径の2乗に比例するので帯電時定数は形式的には粒子径に依存しないことになるが、微粒子では付着や凝集により接触頻度が小さくなるので、実質的には粒子径に依存する筈である。さらに、2成分系現像剤のトナーとキャリアのように、粒子が接触・衝突する相手に付着してしまうと、当然ながら、電荷の発生はなくなり、電荷の緩和（漏洩）のみが進行することになる⁽¹⁴⁾。帯電プロセスとしては、このような現象に注意が必要である。

(10)式にもどると、時間領域での帯電過程を表す解は次式のようになる。

$$q = q_0 \exp \left\{ - \left(\frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_r} \right) t \right\} + q \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_r} \right) t \right\} \right] \quad (13)$$

また、最終帯電量 q は次のようになる。

$$q = \frac{k_c V_c}{1 + (\tau_g / \tau_r)} = \frac{\pi \varepsilon_0 D_p^2 V_c}{2 z (1 + \alpha \{ 1 + (\tau_g / \tau_r) \})} \quad (14)$$

すなわち、帯電時定数 τ_g と電荷緩和時定数 τ_r の比（電荷の発生と漏洩の速さの比の逆数）が1に比べて大きくなると、これが粒子の帯電において無視できない効果をもち、最終帯電量は接触電位差から予想される値よりも小さくなる。

5. 接触電位差の測定

以上のように、粒子の帯電は接触する両物体の静電氣的性質によるだけではなく、物理的・機械的性質ならびに操作の方法にも依存するが、電荷移動の駆動力として重要なのは接触電位差である。筆者らは粉体の接触電位差 V_c を測定する方法についても検討しており、その装置の概略を Fig. 2 に示す⁽¹⁷⁾。下部電極に粉体を充填して測定する。上部電極は基準電極であり、金 (Au) を用いている。試料粉体全体での平均的な仕事関数 ϕ_P は、図に示した上部基準電極のイオン化ポテンシャル ϕ_{Au} と測定した試料粉体の接触電位差 $V_{P/Au}$ （粉体の金に対する接触電位差）を次式に代入すれば得られる。

$$\phi_P = \phi_{Au} - e V_{P/Au} \quad (15)$$

なお、金属の仕事関数については文献値も多数あるが、成分・組成や製造過程の違いによって、多少ともそれぞれ異なるので、実際に用いる金属について同じ装置を用いて実測する方がよい。

トナーとキャリアのように2種類の粉体 PA, PB の間の接触電位差は同一基準電極でそれぞれの接触電位差を測定し、それらの差をとれば得られる。すなわち、

$$V_{PA/PB} = V_{PA/Au} - V_{PB/Au} \quad (16)$$

Fig. 2 Contact potential difference measuring system.

同様に金 (Au) 以外の異なる金属や、種々の壁材との接触電位差も求められる。なお、物質の性質と帯電については種々のモデルが検討されている^{18~20)}。しかし、筆者は、帯電を扱うには接触電位差を実測するのがよいと考えている。ただし、粉体は容易に帯電するので、下部電極への粉体充填時の帯電が問題であり、電荷が十分緩和された後で測定することが必要である^{21, 22)}。

最近、粒子の機能を高める目的で種々の複合粒子が開発されているが、筆者らはこのような粒子を評価するために接触電位差を利用することを検討した^{23, 24)}。例えば水酸化アルミニウム微粉体の表面をステアリン酸でコーティングして改質したとき、ステアリン酸の添加量とともに接触電位差が指数関数的に変化し、2 wt % 程度の添加量で粒子母体の影響が消えてしまうことがわかっている²³⁾。

Fig. 3 は粒径の異なるアルミナ微粉体に同様の処理を行い、接触電位差と粒子表面のステアリン酸コーティング層の厚さの関係を求めた結果である。コーティング層の厚さとともに接触電位差が次第に変化し、母粒子の粒径によらず約 30 nm の表面処理でほぼステアリン酸の接触電位差になっていることがわかる。なお、同図の実線と破線はポアソンの式による計算値であり、粒子とステアリン酸の界面からの電荷緩和距離は、母粒子の粒径に依存して 4~6 nm と推定される²³⁾。すなわち、表面からこの程度までの深さが粉体粒子の接触電位差を決めており、したがって、粒子の帯電には表面から数 nm 程度までの静電的性質が関係していると考えられる。

また、微粒子は付着性が強く、粉体としては一般に利用しにくいものであるが、電子写真用トナーでは粉体の流動性を上げるために粒子の外添剤として超微粒子が用

いられている。このように、粉体プロセスでは微粒子の表面に超微粒子をコーティングする処理や、粒子表面への帯電制御剤の乾式コーティングなども行われている²⁵⁾。粒子の表面に別の粒子を被覆すれば、粒子の静電気特性も変化する筈である。高速混合攪拌によるコーティング処理において、母粒子に対する超微粒子の混合比と接触電位差の関係を測定すると、接触電位差はある混合比において極大値を示す。これは、添加する超微粒子の量が多すぎると母粒子の表面で超微粒子どうしの凝集が起こり、機械的な力でこれが剥離してしまうためである²⁴⁾。しかし、球形の PMMA 粒子にスチレンアクリル微粒子を強固に埋め込むように処理して作ったモデルトナーの接触電位差はスチレンアクリル微粒子の添加率の増加とともに PMMA 粒子の値からスチレンアクリル微粒子の値まで連続的に変化した¹⁴⁾。すなわち、外添粒子が母粒子の表面を覆う割合に応じて静電気特性も徐々に変化することがわかる。当然ながら、外添粒子が母粒子表面からどの程度露出しているかをコントロールできれば、これによって粒子の静電気特性は微妙に制御できるであろう。

フィルムでは電子供与性および電子受容性ドーパントを添加して帯電特性を制御する検討も行われているが²⁶⁾、粒子を構成する材料の分子構造を変えることで、帯電特性を変えることも可能であろう。Fig. 4 は銅フタロシアニン顔料のベンゼン環についている 16 個の H 基を Cl 基 (試料 2.1~2.4) および Br 基 (試料 3.1 と 3.2) で置換した誘導体 6 種類と、製造プロセスの異なる無置換体 (試料 1.1~1.3) について接触電位差を測定した結果である²⁷⁾。Cl 基の個数が増加するにつれて接触電位差は負に転じ、絶対値は大きくなっていく。次に、Cl

Fig. 3 Contact potential difference as a function of the thickness of coated stearic acid layer.

Fig. 4 Influence of end group of phthalocyaninocopper derivative on contact potential difference.

基の幾つかを Br 基に変えると、接触電位差はさらに大きな負の値を示すようになる。このとき、帯電列でふつう最も下位にあるとされているテフロンよりも、もっとマイナスにできることがわかった。これらの結果は、当研究室での最近の検討により、分子軌道法による計算とも傾向が一致していることがわかっていく。

6. む す び

粉体粒子の帯電は電気集塵、静電粉体塗装、電子写真などに実用されているが、その他にも、静電分離や静電粉体塗装などの高度化が期待でき、環境問題とも関連して益々重要となるであろう。本文では、帯電の原因について述べるとともに、粒子の帯電においては接触電位差のほか、粒子の物理的・機械的性質が重要な役割を果たすことを議論した。また、帯電プロセスではさらに粒子の濃度と装置の大きさが関係し、粉体混合プロセスでは素過程での帯電時定数ではなく、プロセスでの接触頻度にかかわる帯電時定数ならびに電荷緩和時定数が重要であることを示した。一方、接触電位差の測定についても議論し、それが粒子の複合化処理の評価においても役立つ

ことを示した。

粉体粒子の帯電は、粒子の静電界による制御の基礎であり、いろいろな応用の可能性がある。今後も、このような粉体技術を可能としていくような基礎研究を、より一層、進めて行きたいと思っている。

文 献

- 1) 増田弘昭：粉砕 **24**, 105 (1979).
- 2) 葛西昭成：静電気学会誌 **1**, 46 (1977).
- 3) E.J. Gutman and G.C. Hartmann: J. Imaging Sci. and Technol. **36**, 335 (1992).
- 4) G.S.P. Castle and L.B. Schein: J. Electrostatics **36**, 165 (1995).
- 5) 長谷哲宏, 村田雄司：静電気学会誌 **22**, 23 (1998).
- 6) H. Masuda, T. Komatsu and K. Iinoya: AIChE J. **22**, 558 (1976).
- 7) H. Masuda and K. Iinoya: AIChE J. **24**, 950 (1978).
- 8) H. Krupp: Advan. Colloid Interface Sci. **1**, 111 (1967).
- 9) W. John, G. Reischl and W.J. Devor: J. Aerosol Sci. **11**, 115 (1980).
- 10) G.A. Cottrell, C. Reed and A.C. Rose-Innes: Electrostatics 1979 Ser. **48**, 249 (1979).
- 11) K. Tanoue, A. Ema and H. Masuda: J. Chem. Eng., Japan **32**, 544 (1999).
- 12) H. Masuda, S. Matsusaka and S. Nagatani: Advanced Powder Technol. **3**, 241 (1994).
- 13) T. Itakura, H. Masuda, C. Ohtsuka and S. Matsusaka: J. Electrostatics **38**, 213 (1996).
- 14) 増田弘昭, 板倉隆行, 湯蓋一博：静電気学会誌 **21**, 22 (1997).
- 15) 野村俊之, 山田善之, 増田弘昭：化学工学論文集 **24**, 585 (1998).
- 16) 野村俊之, 谷口格崇, 増田弘昭：粉体工学会誌 **36**, 168 (1999).
- 17) H. Masuda, T. Itakura, K. Gotoh, T. Takahashi and T. Teshima: Advanced Powder Technol. **6**, 295 (1995).
- 18) T.J. Fabish and C. B. Duke: J. Appl. Phys. **48**, 4256 (1977).
- 19) 小口寿彦, 玉谷正昭：応用物理 **52**, 674 (1983).
- 20) 松井乃理恵, 岡 孝造, 稲葉義弘：電子写真学会誌 **30**, 282 (1991).
- 21) 野村俊之, 山田善之, 増田弘昭：粉体工学会誌 **34**, 418 (1997).
- 22) 増田弘昭：“化学工学便覧”, 化学工学会編 (丸善, 1999) p. 277.
- 23) 吉田英人, 福園敏彦, 網 浩之, 井口裕司, 増田弘昭：粉体工学会誌 **29**, 504 (1992).
- 24) 吉田英人, 井口裕司, 松元 樹, 増田弘昭, 村田博, 山田幸良：粉体工学会誌 **30**, 330 (1993).
- 25) 手島 孝, 板倉隆行：材料 **42**, 649 (1993).
- 26) 茅原 伸, 星野勝義, 小門 宏：電子写真学会誌 **35**, 304 (1996).
- 27) 森田健史, 上野達也, 田之上健一郎, 増田弘昭：粉体工学会春期研究発表会講演論文集 (1998) p. 28.