大気中の微粒子からの放電について

Electrostatic Discharge from a Fine Particle in Normal Air

中島 耀二

Yoji Nakajima

Keywords : Townsend's theory, Meek's theory, Paschen's curve, Electron avalanche

1. はじめに

乾式プロセスにおける粉体粒子は、他の物体との接触、衝突、摩擦、破壊などの機械的な作用で容易に帯電してしまううえ、比表面積が大きいので比電荷も高くなりがちである。このため、静電的な相互作用が顕著に現れ、操作上の障害や極端な場合には事故の原因にもなるので、粉体粒子の帯電はどちらかといえば避けたい現象である。それゆえ、その機構を解明することは粉体粒子の帯電を制御する目的にも欠かせない。粉体の摩擦帯電に対し松坂ら¹⁾ および松山ら²⁾ の研究があるが、摩擦帯電は複数の素過程が絡んだ複雑な複合現象であるうえ、物体の接触に伴う電荷の移動機構が現状では十分には解明されていないため、明快な結論が出ているとはいえない。

電気集塵、粉体静電塗装、電子写真、静電分離、静電選別のように、適当な荷電装置を用いて粒子を意図的に帯電させ、粉体粒子の運動を制御することもできる。このような静電技術の粉体プロセスへの応用は古くからあるので、すでに開発し尽くされているかといえば決してそうではない。例えば、静電微粒化技術はナノテクノロジーにとって重要な手法になりえるし、

静電的な微粒子複合化技術も考えられる。また、交流電界の電気力学的な効果を利用する電界カーテン³⁾を発展させ、進行波電界を利用した非接触輸送や微量定量供給装置などが再提案されており⁴⁾、微粒子の規則配列や位置決めなどのような微粒子の精密な運動制御に静電的な力学効果を応用する機運が高まっている。

このような帯電粒子の静電的操作を積極的に利用する新しい応用分野にとって、粉体粒子が保持できる限界の電気量を把握しておくことも重要である。ここでは、微粒子からの放電について解説し、大気中に浮遊した粒子が保持できる限界電荷がどのように決まるかを巨視的（古典的）な放電理論によって考察する。

2. Paschen 曲線

19 世紀末に Paschen⁵⁾ は平等電界中の火花放電に関する実験結果をまとめ、電極間に火花放電が発生する電極間電圧 V_s は、電極間隔 l と電極間の気体圧力 p の積 pl で決まることを見つけた。 V_s と pl の関係は気体の種類にもよるが、空気の場合についてはたいの高压工学の教科書に Paschen 曲線として図示されている。気中放電に関する理論はこの実験曲線を参照して展開されたほどであるから、この曲線は放電に関する重要な情報を含んでいる。ところが、Paschen 曲線を定量的な解析に利用しようとするとき適切な数式表現が報告されていない。時々使われるのは次の形である^{6, 7)}。

$$V_s = V_{\min} \frac{(pl)/(pl)_c}{1 + \ln\{(pl)/(pl)_c\}}, \quad V_{\min} = 330V, \\ (pl)_c = 0.067 \text{ kPa} \cdot \text{cm} \quad (1)$$

しかし後述のように、これは Townsend の放電理論の

2004 年 10 月 12 日受付
北海道大学大学院物質工学専攻
(〒060-8628 札幌市北区北13西8) TEL 011-706-6591

< 著者紹介 >

昭和45年北海道大学大学院工学研究科合成化学工学専攻博士課程修了、同年4月北海道大学助手、昭和54年6月同助教授。
専門：粉体工学、静電気工学。オンライン粒子径測定、粉碎、分級、集塵、音波凝集、静電分離、自然発火など雑多な領域に興味を持ったが、現在は粉体関連の静電気の応用技術を中心に研究をしている。

もっともらしさを示す目的にごく粗い仮定を置いて誘導された半理論式であるので、定量性を問題にする解析には適当でない。実際、Wind⁹⁾が過去の実測値や欧米諸国の標準値をまとめた結果を図1に実線で示したが、それと一点鎖線で示した式(1)を比較すると傾向的な一致は見られるが、定量的にはごく限られた pl の領域でしか一致しない。ちなみに、図中の◎は後述の Meek の理論による計算値である。これは pl の大きな所で実測値とよく合うが、 pl の小さな所では全く合わず、Townsend の理論との相補的な関係がうかがえる。

Boyd ら⁹⁾は、3.5 – 15cm の狭い範囲の電極間隔ではあるが、大気圧下の清浄な空気中で精密な測定を行い、次の実験式を提案した。

$$V_s = 242 p_{20} l + 657 \sqrt{p_{20} l} \quad (2)$$

ここで、放電電圧 V_s の単位は V、換算圧力 p_{20} は kPa、電極間隔 l は cm である。換算圧力とは、放電雰囲気中の空気密度と同じ密度になる 20℃ での空気圧力であって、絶対温度で測った気温を T とすると $(293/T)p$ となる。

Wind が収集したデータに Boyd らのデータは含まれていないが、Boyd らの式(2)は彼らの測定範囲 ($p_{20} l > 350 \text{ kPa} \cdot \text{cm}$) では Wind の曲線にほとんど重なっている。式(2)を Boyd らの測定範囲外に外挿した曲線を図1の破線で示したが、 $p_{20} l \approx 1 \text{ kPa} \cdot \text{cm}$ 程度まで精度よく成立していることが分かる。そこで、式(2)を修正して図1の Wind の曲線全体を近似すると式(3)がえられた。

$$V_s = (247.5 p_{20} l + 649 \sqrt{p_{20} l}) \left\{ 1 + \frac{0.0512}{p_{20} l} + \left(\frac{0.01572}{p_{20} l} \right)^2 + \left(\frac{0.02784}{p_{20} l} \right)^4 \right\} \quad (3)$$

式(3)の変数の単位は式(2)と同じである。Wind が用いた実測データは $pl = 0.026 \sim 4200 \text{ kPa} \cdot \text{cm}$ の範囲に分布しており、ばらつきは式(3)の上下 10% 程度に納まっている。なお、Wind の曲線は空気中の真鍮電極に対する測定結果である。

さて、大気中では 30kV/cm 程度の電界強度で放電が起こると言われているが、その根拠を考えてみる。 $p_{20} = 101.3 \text{ kPa}$ として式(3)を電極間隔 l で割れば、放電の起こる限界の電界強度と電極間隔の関係が得られる。この関係をプロットした図2から分かるように、放電限界の電界強度は電極間隔によって変化

図1 Paschen 曲線 (空気/真鍮)

し、 $l = 1 \text{ cm}$ 付近で通常言われている 30kV/cm 程度の値となり、非常に広い電極間隔では約 25kV/cm まで下がる。逆に電極間隔が小さくなると放電限界は急激に高くなり、 $l = 100 \mu\text{m}$ では約 95kV/cm、 $10 \mu\text{m}$ では約 360kV/cm にもなる。したがって、粒子表面の電界強度が 30kV/cm になると空気の絶縁破壊によって放電するという議論が時折見られるが、それには全く根拠がない。

ここで、 $p_{20} l$ の小さな領域は低い圧力で測定されていることに注意する必要がある。電子写真の分野では、図1の Paschen 曲線の極値より左側で急上昇する曲線を、大気圧で 750kV/cm の電界強度に相当する傾きで急降下する直線で置き換えている¹⁰⁾。その理由は、電極表面の電界強度が 750kV/cm にもなるとカソードから電子が電界放出されるためとしている。しかし、電界放出は数 MV/cm 以上の電界強度で観測される現象であるし、その根拠となったデータが電極の種類によらないことなど、この説明にはあいまい

図2 放電限界電界強度と電極間隔 (大気中)

な点が残る。とはいえ、750kV/cm以上の電界強度では、図1および式(3)の信頼性に疑問を抱かせる報告があることは記憶すべきことである。

3. 気体中の放電現象

気体中の放電は、電極から電子が飛び出し、対向電極に到達して吸収されるという単純な現象ではない。気体中の放電では気体分子が電子の運動を邪魔するだけでなく、もっと本質的な働きをする。ここでは、気体中の放電現象の本質を説明するために、二つの巨視的な理論を紹介する。一つは比較的理解しやすいTownsendの理論で、もう一つは、放電の時間遅れなど、Townsendの理論では説明しきれない放電現象の理解のために提案されたMeekの理論である。

3.1 Townsendの理論^{6, 11)}

大気中では、自然放射能や宇宙線による電離作用によって、中性分子が電子とカチオンに分かれる。電子はすぐに中性分子に付着してアニオンになる。また、物質の燃焼によってもイオンが発生する。このような諸々の原因によって、大気中にはイオンが多量に（といっても、1cm³あたり数百～数千個程度）存在するため、良好な絶縁体と見なされる空気でもわずかな導電性を示す。

電界を作っているカソードにカチオンが衝突すると、ある確率 γ で2次電子を発生する。 γ を2次電子放出係数とよび、この現象を γ 作用とよぶ。アニオンがアノードに衝突する場合、仮に電子が放出されとしても、電子はすぐにアノードに吸収されるため実際には何も起こらない。このような現象によってカソードの表面に1個の電子が発生したとしよう。この電子は電界によって加速され、アノードに向かって突進する途中で気体の中性分子に衝突する。もし、この衝突までに電子が電界から十分なエネルギーを獲得しているならば、中性分子をカチオンと電子に電離し、次の段階では衝突した元の電子とともに2個の電子が中性分子の電離に寄与するようになる。電界が強ければこの現象が繰り返し起こり、電子がねずみ算式に増殖する。このような電子の増殖状態を電子なだれ、その電子増殖機構を α 作用と呼ぶ。

電子の動きは速く、電界の方向と逆向きに一群となつて進むが、電子に比較すれば大きくて動きの鈍いカチオンは図3に示したように電子なだれの跡に取り残され、ゆっくりとカソードに向かう。いま1個の電子が1cm走行する際に α 個の中性分子を電離したとすると、1個の出発電子が電極間隔 l (cm)を走る間に

図3 電子なだれの模型図

$$n_c = \exp(\alpha l) - 1 \quad (4)$$

個のカチオンが生じる。ここで、 α を電離係数と呼ぶ。式(4)で1を引くのはカソードを出発する電子は γ 作用で発生した2次電子であるとし、カチオンを生成していないと考えるからである。また、電極間を走る電子が中性分子に付着して電離作用を失うことも起こるため、本来は電離係数から付着係数を差し引いた実効電離係数を考えるべきである。しかし、電子付着は電界が弱い時にのみ問題になるので、ここでは無視する。

電極間に発生した n_c 個のカチオンはカソードに戻って衝突し、 γ 作用によって2次電子を発生する。もし $n_c \gamma > 1$ となれば、1個の出発原子が1個以上に拡大再生産されることになり自続放電が起こる。したがって、

$$n_c \gamma = \{\exp(\alpha l) - 1\} \gamma \geq 1 \quad (5)$$

がTownsendの放電開始条件である。これから、放電限界では次式が成立する。

$$\alpha l = \log \left(\frac{1}{\gamma} + 1 \right) \quad (6)$$

電離係数 α は電界強度と電子の平均自由行程の関数である。平均自由行程は気体圧力 p に逆比例するので、 p を単位長さあたりの衝突回数、 E/p を1回の衝突までに電子が電界から獲得するエネルギー、 B を活性化エネルギーの指標と考えて、 α に次の理論式が仮定される⁶⁾。

図4 空気の電離係数

$$\alpha = A p \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right) \quad (7)$$

これを式 (6) に代入して $E/p = V_s/pl$ とおけば

$$A p l \exp\left(-\frac{B p l}{V_s}\right) = \log\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right) \quad (8)$$

これから V_s と pl の関係、つまり Paschen 曲線に対応する理論式が求められる。

$$V_s = \frac{B p l}{\log\left\{A / \log\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)\right\} + \log(pl)} \quad (9)$$

もし、2次電子放出係数 γ を定数とみなせば、式 (9) は式 (1) と同形になる。そこで、Paschen 曲線の極小値を満足するように式 (9) の定数を決めると、図 1 に一点鎖線で示したように実測値 (実線) と傾向的に一致する。こうして Townsend の理論の妥当性が推量されている。

空気の電離係数の実測値を図 4 に示した。Engel⁽¹¹⁾によれば、式 (7) の定数は、 $A = 112.5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 、 $B = 2741 \text{ V cm}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ と与えられている。式 (7) と ○ で示した Dutton⁽¹²⁾ の実測値を比較すると限られた範囲でしか一致しないので、理論式 (7) は補正を要する。また、図中の ⊙ は、電界強度の弱い部分に対して、付着係数を差し引いた実効電離係数⁽¹³⁾を示したものである。これは、Dutton のデータと滑らかに接続しており、電界の強い部分では付着係数を無視して

図5 Meek のモデル (streamer 理論)

よいことを示している。そこで、これらの測定点を空気の実効電離係数とみなし、式 (7) を次式のように補正した。

$$\frac{\alpha}{p_{20}} = 132.1 \left\{ 1 + \left(\frac{937.8}{E/p_{20}} \right)^3 + \left(\frac{473.3}{E/p_{20}} \right)^6 \right\} \times \exp\left(-\frac{3342}{E/p_{20}}\right) \quad (10)$$

図中の実線で示したように、この式は広い範囲でよい近似になっている。ここで、電離係数 α の単位は cm^{-1} 、 p_{20} は kPa 、 E は V/cm である。

3. 2 Meek の理論

Townsend の理論は明快なモデルではあるが、 pl の大きなところで放電の時間遅れなどに説明につかない欠陥が見つかった。これを補うために Meek が提案したモデル⁽¹⁴⁾を説明する。前節でも述べたように、偶発的に発生した電子が電界で加速され、条件が整えばアノードに向かう電子なだれを発生する。これが火花放電に至る経過は、図 5 に順に示したように、(a) ~ (d) の 4 段階をたどると考えられている。

(a) 電子なだれの始点は小さな点であるが、増殖電子の拡散によって拡大しながら陽極に向かって突進する。図 3 の模式図では電子なだれ部は球殻状に広がるように描いてあるが、実際には電子の拡散や相互の反発力により図 5 (a) のような球状になると想像されている。なだれの後方には移動速度がずっと遅いカチオン群が円錐状に取り残され、それにより電界が作られる。カチオン群の内部ではその電界が元の平等電界を弱めるため、アノードに向かう新たな電子なだれは生じない。

(b) ところが電子なだれの跡に残されたカチオン群は、平等電界に直交する方向にも電界 E_H を生じる。電子なだれの発達は指数関数的であるから、カチオンの大部分は円錐の頭部 (アノード側) にある。もしこ

れによる電界が十分に強ければ、円錐頭部の側面に向けて新たな電子なだれが起こり、内部のカチオン群に流入する。このとき放出される紫外線が近傍の中性分子を電離することにより電子が弾き出され、多数の電子なだれが生じる。

(c) その結果、多量の電子およびアニオンがカチオン群に流入し、なだれの跡の頭部はプラズマ状態になる。プラズマは導電性が高いので、それがあたかもアノードが突き出したような効果を持つため、プラズマ柱はカソードに向けて急速に伸びる。このプラズマ柱をストリーマと呼ぶ。

(d) プラズマが陰極に達すると全路破壊に至り大電流が流れ、火花放電となる。

上記の理論はストリーマ理論と呼ばれる。このプロセスには γ 作用を含まないので、カソードからの2次電子放出がなくても放電が生じる。このモデルでは、電子なだれがストリーマに発達する条件をどのように与えるかが問題である。Meekは図5(a)に示した電子なだれの頭部から電子が抜け出した跡に残るカチオン群が頭部の表面に作る電界強度 $E_H(x)$ が、その電子なだれを生じさせた外部の電界強度 E と同程度になるときストリーマに発達すると考えた。すなわち、限界条件は、

$$E_H(x) = KE \quad (11)$$

ここで、 K は1程度の定数である。 x は電子なだれの始点からの行程であって、それが電極間隔 l より小さくても、式(11)が成立すればストリーマが発生し火花放電に至るというアイデアである。

Meekはこのアイデアを次のようにして定量化した。まず、頭部でのカチオン濃度 N_c を求める。横方向の拡散だけを考え、電子なだれの跡は円錐状にできるとして、電子なだれの頭部の半径は¹⁵⁾、

$$\rho(x) = \sqrt{2D_e \tau} = \sqrt{2D_e(x/\mu E)} \quad (12)$$

ここで、拡散時間 $\tau = (x/\mu E)$ は、移動度 μ の電子が速度 μE で電子なだれの始点と頭部の間の行程 x を走行するのに要する時間、 D_e は電子の拡散係数である。生成するカチオン数は始点からの距離 x と共に式(4)に応じて増加するので、先頭部に厚さ Δx の微小部分を想定すると、そこでのカチオン濃度は次式になる。

$$N_c = \frac{(dn_c/dx)\Delta x}{\pi\rho^2\Delta x} = \frac{\alpha \exp(\alpha x)}{\pi\rho^2} \quad (13)$$

次に、なだれ頭部の形状は軸方向の拡散も考慮する

と球に近いとみなし、半径 ρ の球内のカチオン濃度を N_c として、球面上の電界強度を Gauss の法則によって求める。

$$E_H(x) = \frac{(4\pi/3)\rho^3 N_c e}{4\pi\rho^2} = \frac{e}{3\pi\epsilon} \frac{\alpha \exp(\alpha x)}{\sqrt{(2D_e/\mu)(x/E)}} \quad (14)$$

ここで $e(\approx 1.6 \times 10^{-19} \text{C})$ は電気素量、 ϵ は周囲の気体の誘電率である。 D_e/μ については電子のエネルギー分布が熱平衡にないので Einstein の関係($D_e/\mu = \kappa T/e$)が使えず、 E/p の関数になる。Meekは文献値によってこれを評価し、空気に対して式(14)を次の式にまとめた¹⁴⁾。

$$E_H(x) = 1.44 \times 10^{-6} \sqrt{p/x} \alpha \exp(\alpha x) \quad (\text{V/cm}) \quad (15)$$

なお式(15)では、電界強度 E_H はV/cm、圧力 p はkPa、電子なだれの行程 x はcm、電離係数 α は cm^{-1} の単位とする。常圧で1cm程度以下の短ギャップの放電に対しては、 x を電極間距離 l と考えてよい。そこで、式(10)、(11)および(15)を組み合わせると Paschen 曲線が計算できる。 K を1として $p = 101.3 \text{kPa}$ に対する計算結果を図1の◎で示した。 pl の大きなところでは Wind が与えた曲線によく一致することが分かる。実は、この計算では Paschen 曲線が pl だけの関数にならず p 単独の影響も受けるが、その影響は小さく実際上は問題にならない。また、 K の値を小さく選ぶ方がよいという説もあるので0.2としてみたがあまり影響なく、 $pl > 10 \text{kPa} \cdot \text{cm}$ の領域では $K=1$ の V_s に対し最大でもわずかに3%減少しただけであった。

平等電界では、 pl の小さな条件では Townsend の放電機構が、 pl の大きな所では Meek の機構が気中放電を支配していると考えられている。Townsend と Meek の理論のどちらか一方だけが妥当なモデルであるということではない。

4. 球形粒子の周りの放電

前章で、気体中の放電は電子なだれを伴う現象であることを説明した。粒子からの放電も同じように考えるが、電極には電荷が供給され続けるのに対し、粒子の場合には新たな電荷の供給がないため、放電が起こってもすぐに停止する。また、小さな帯電粒子の周りの電界 E は、次式に示すように極端に不平等になる点が前記の平等電界での放電と異なる。

$$E = \frac{q}{4\pi a^2 \epsilon (r/a)^2} = \frac{\sigma}{\epsilon (r/a)^2} = E_s \left(\frac{a}{r} \right)^2 \quad (16)$$

ここで、 q は粒子の電荷、 a は粒子半径、 ϵ は周囲の媒体の誘電率（気体の場合、真空とほぼ同じ： $8.85 \times 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ）、 r は粒子の中心からの距離、 σ は粒子の表面電荷密度、 E_s は粒子表面での電界強度である。このため、平等電界に対する Paschen 曲線をそのまま利用して論じることはいできない。さらに、孤立系であるため、正に荷電した粒子の場合は γ 作用を生じるカソードがないので Townsend の放電機構は起こりえない。それゆえ、粒子の電荷の符号別に考察する必要もある。

4.1 負荷電粒子の場合¹⁶⁾

カソード（粒子表面）から出発した1個の電子が電子なだれによって作るカチオン数 n_c は、不平等電界に対して式（4）を次のように修正できる。

$$n_c = \exp(k) - 1, \quad k = \int_a^{r^*} \alpha dx \quad (17)$$

ここで r^* は電子なだれの発達が停止する半径位置である。つまり、 20°C 1 気圧の空気中では電界強度が約 24.6 kV/cm 以下になると電離係数より付着係数の方が大きくなり、電子なだれの発達が止まる。そこで、式（16）に $E = 24.6 \text{ kV/cm}$ を代入すると r^* は次式で表せる。

$$r^* = 6.05 \times 10^{-3} \sqrt{q} \quad (\text{cm}) \quad (18)$$

ここで、 r^* と q の単位はそれぞれ cm と pC である。放電限界条件は式（5）と同様に考えれば次式になる。

$$\{\exp(k) - 1\} \gamma \geq 1 \quad \text{ただし} \quad k = \int_a^{r^*} \alpha dx \quad (19)$$

2 次電子放出係数 γ については広い範囲の E/p_{20} に使えるデータが見つからない。そこで、式（3）の Paschen 曲線と式（10）の電離係数から γ を逆算する。まず、適当な $p_{20}l$ を式（3）に与えて放電電圧 V_s を求め、それを $p_{20}l$ で除せば平等電界における放電限界の電界強度 E_s/p_{20} が求められる。この値を式（10）に代入すると α/p_{20} が計算でき、これに最初に想定した $p_{20}l$ を乗じて al を求める。Paschen 曲線は平等電界についての結果であるから式（6）が成立し、それから 2 次電子放出係数 γ が求められる。種々

図6 2次電子放出係数（空気/真鍮）

の $p_{20}l$ に対してこの計算を繰り返せば、 E_s/p_{20} と γ の関係を求めることができる。その結果を図6に示した。不平等電界の場合には、横軸の E/p_{20} に対してカソード表面での値を使えばよい。なお、この図の破線部分は電離係数の実測データが $E/p_{20} \leq 7000 \text{ V/(cm} \cdot \text{kPa)}$ の範囲しかないため外挿した部分である。図6の曲線は E/p_{20} の低い領域で不自然に波打っているが、放電限界条件に対する γ の寄与は小さいので問題にならない。

通常の負荷電粒子は表面にアニオンを付着したものである。できれば粒子表面に付着したアニオンからの電子離脱確率を知りたいところである。しかし、それに関するデータは全くないため、図6の結果を一般の粒子にも流用する。負荷電粒子の表面に付着したアニオンから電子は電子親和力程度の弱いエネルギーで離脱できるので、金属の仕事関数と同程度のエネルギーで2次電子が放出されると仮定したことになる。

負に帯電した粒子が大気中で保持できる限界電気量は次のように計算する。

- 1) まず、粒子の半径 a を与える。
 - 2) その粒子径に対する限界電気量 $q_{\max}$ を仮定する。
 - 3) 粒子表面 ($r=a$) の電界強度 E を式（16）で計算し、その値に対する γ を図6から読み取る。
 - 4) 式（16）と式（10）を使って粒子表面からの距離と電離係数の関係を求め、式（19）の積分 k を数値積分によって求める。
 - 5) こうして求めた k と γ の値を使い、式（19）の等号が成立するまで2) の $q_{\max}$ を仮定しなおす。
- 実際に計算してみると分かることであるが、 $q_{\max}$ を少し変えただけで式（19）の $\exp(k)$ は大きく変化する。

図7 大気中で球形粒子が保持できる最大電気量

る。このため、 γ の値が少々ずれていても $q_{\max}$ への影響は小さい。粒子直径 $1\mu\text{m}$ から 1cm に対する計算結果を近似式でまとめると

$$q_{\max} = 1.12 \times 10^{-4} D_p^2 \{1 + (1590/D_p)^{0.54} + (31.4/D_p)^{1.41}\} \quad (20)$$

が得られた。ここで、 $q_{\max}$ の単位は pC、粒子直径 D_p は μm である。これを図7の実線 (Nakajima & Sato) に示した。なお、 $D_p < 10\mu\text{m}$ の領域は α や γ を外挿して求めた領域であるので破線とした。また、この曲線の上に $\gamma = \gamma_B/2$ および $2\gamma_B$ として示した破線の曲線は、前記のようにして求めた2次電子放出係数 γ_B を半分および2倍としたときの結果である。大きな粒子径では γ の影響がほとんど出ないが、直径 $10\mu\text{m}$ より小さな領域 ($E/p_{20} > 7000\text{V/cm} \cdot \text{kPa}$) では影響が少し強くなる。

図7の太い破線は、空気中でゆっくり蒸発する帯電したグリセリン液滴の粒子径と限界電気量の関係の実測値をまとめたものである。固体粒子の限界電気量はこれより高くならねばならない¹⁶⁾。このことから、例えば Harper¹⁷⁾ や Crowley¹⁸⁾ が提案している限界値はこの実測値より低いので受け入れることができない。

4.2 正荷電粒子の場合^{19, 20)}

正に荷電した粒子の表面から2次電子が放出されることはないので、Townsendの理論が使えないため、Meekの理論で考察しなければならない。Hartmann¹⁹⁾ は針状電極からのコロナ放電をMeekの理論を使って解析し、針状電極の先端の曲率半径とコロナ放電開始電界強度の関係を求めた。Elghazalyら²⁰⁾ は針状電極の先端の曲率半径を粒子の半径に置き換え

てHartmannによる解析結果をそのまま使い、粒子が保持できる限界の電気量を計算した。図7の一点鎖線 (Elghazaly & Castle) に示したとおり、Meekの理論による計算結果は筆者らのTownsend理論よりも高い限界電気量になっている。実は、Meekの理論は負荷電の粒子にもそのまま適用できるのであるが、このことから負荷電粒子ではTownsendの放電機構が優先して起こると想像される。

ElghazalyらはHartmannの論文の記述にしたがい、彼らの結果は半径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子に使えると述べているが、Hartmannの解析では電界の計算に厳密式 (16) を用いず、数 $100\mu\text{m}$ 以下の粒子に対しては著しく精度の悪い近似式を用いているので誤りである。Elghazalyらは少なくともこの不必要な近似を除くべきであったと考える。そこで、筆者らはそれを正しく訂正して計算したが²¹⁾、図7にcorrectedの点線で示したようにかえって不自然な結果になった。実は、Hartmannの論文自体にも誤記があるので、その訂正も含め以下に計算手順を説明する。

Meekの理論を不平等電界での放電に適用するために、Hartmannは次のように扱った。まず、拡散時間 τ を電界強度が場所の関数になることに応じて修正して、式 (12) を次式に書き直した。

$$\rho = \sqrt{2 \int_a^{a+L} (D_e/\mu E) dr} \quad (21)$$

ここで、 L は電子なだれがたどった行程である。電子なだれはそれが起こりえる最小の電界強度 E_0 、つまり 24.6kV/cm の位置から出発したものと仮定する。したがって、 $r = a + L$ での電界強度は E_0 となる。なお、Hartmannは式 (21) の根号内の係数を4としているが、Meekの原報では2であるので訂正した。Hartmannは式 (21) の D_e/μ に対しDuttonのデータ²²⁾ から

$$(D_e/\mu) = 0.132 (E/p_{20})^{0.515} \quad (\text{V}) \quad (22)$$

に相当する式を用いた。ここで、 E と p_{20} の単位は V/cm と kPa である。ところが、この実験式は、常圧に対しては 30kV/cm 以下の電界強度に対するデータに基づいているので、数 100kV/cm にも及ぶ粒子表面の電界強度に適用できる保証はない。

さらに、式 (14) も自然な拡張で修正した。

$$E_H = \frac{e}{3\pi\epsilon} \frac{\alpha_H \exp(k)}{\rho}, \quad k = \int_a^{a+L} \alpha dr \quad (23)$$

ここで、 α_H はなだれ頭部での電離係数である。

また、式 (11) の放電限界に対して Hartmann は

$$|E_H| + |E_0| = |E_s| \quad (24)$$

と修正した。 E_s は粒子表面での電界強度である。左辺は電子なだれ頭部の電界強度 E_H に電子なだれの出発点の電界強度 E_0 を加えたのであるが、 K の値の選択と同様に、この修正は結果にはほとんど影響しない。

これらの関係式を用いると、粒子の限界電気量を次のように計算できる。

- 1) まず、粒子径 a を与える。
- 2) 粒子表面の電界強度 E_s を仮定し、式 (16) に応じた関係式 $E_0 = 24600 = E_s \{a / (a + L)\}^2$ (V/cm) からなだれの行程 L を求める。
- 3) $E = E_s (a/r)^2$ を用い D_e/μ や α を r の関数として求め、式 (21)、(23) の数値積分によって E_H を算出する。
- 4) 式 (24) が成立するまで E_s を仮定しなおす。
- 5) 求められた E_s を用い、式 (16) から q を計算する。

こうして得られたのが図 7 の点線 (corrected) である。式 (21) の係数の訂正を施した結果を図 7 の○で示したが、訂正のない点線からほとんど変化せず、効果がないことが分かった。さらに、式 (22) の代りに Meek に倣って D_e/μ を E/p_{20} の 1 次式で表わして試算してみたが本質的な変化は見られなかった。このように、Meek の理論にできるだけ忠実に行った計算は、負荷電粒子よりずっと大きな限界電気量を与えるばかりでなく、直径 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲で粒子径依存性がほとんどなくなるという不自然な結果を与える。この結果が妥当かどうかは実測しなければ判断することではないが、直感的には大変に疑わしい。

筆者は、空気中で微粒子からの放電を観測することを試みたが成功しなかった。そこで、放電現象が起こりやすいアルゴンガス中で測定した²³⁾。図 8 にその結果を示す。帯電したグリセリン液滴を蒸発させると、液滴本体が蒸発しても表面についたイオンは蒸発しないため、電荷を保ったまま液滴表面の電荷密度が高くなっていく。すると、ついに静電的反発力が表面張力に基づく凝集力より強くなり、液滴が Rayleigh 分裂するか、粒子の周りで放電が起きるか、どちらかの現象によって液滴の電荷の一部を放出して安定化する。蒸発液滴の粒子径と電荷の関係をプロットすると、図のように段階的な変化を示す。もし Rayleigh 分裂が

図 8 アルゴンガス中の放電

起きる場合には、電気量が図中に破線で示した直線に達したときに分裂する。黒線は負荷電液滴、灰色線は正荷電液滴であるが、 $8 \mu\text{m}$ 以上では破線より低く、かつ、明らかな極性効果が現れており、これらは気中放電が起きていることの決定的な証拠といえる。しかし、極性効果は図 7 に示した計算結果ほど大きくなく、正極性の方が 10 % 程度高いだけである。これは、アルゴンガス中のデータであるとはいえ、前述の正極性粒子に対する Meek の理論による検討は、本質的な欠陥を含んでいることを暗示しているように思われる。実際、空気中の線電極²⁴⁾や針電極²⁵⁾に対して報告されているコロナ開始放電電界強度の極性効果はたかだか 20 % 程度で、図 7 の計算結果ほど大きくない。このことから負粒子に対する式 (20) を正粒子に使っても支障はないと考える。

図 8 から分かるが、粒子からの放電が起ころても粒子の電荷が全部消滅するわけではなく、10~30 % 程度の電荷を失うだけである。これは、電子なだれが数 100 個発生した後に残るカチオンの空間電荷が、更なるなだれの発生を抑制するためと考えている。また、この解説では触れなかったが、限界電気量の半分程度の電気量をもった粒子でも、数時間に 1 回くらい放電が起こり、電荷の数 % を失うことが観測されている。

5. おわりに

Fenn は帯電液滴を蒸発させ、酵素のような壊れやすい分子をイオン化する手法の確立で 2002 年ノーベル化学賞を受賞した。彼らの論文²⁶⁾を目にしたとき、目的物質を溶かしこんだ液滴をガス中で帯電させてい

るので、減圧時に生じる電子なだれによって生成したガスのイオンが障害にならないかと疑問に思った。なぜなら図4から分かるように、圧力が低いと同じ電界強度でも電離係数 α が大きくなり、電子なだれが発達しやすくなるからである。しかし、帯電液滴が急速に真空領域に導かれる装置構造のおかげで、電子なだれは起こらないようである。これは、減圧下では電子なだれの種になる初電子の供給頻度が下がるためであろう。実は、正荷電粒子に対しては、Meekの理論がうまく使えなかったばかりでなく、初電子の発生機構に

も疑問がある。正荷電粒子には γ 作用が働かないので、初電子は自然放射能や宇宙線の電離作用だけで発生することになる。その場合、直径 $10\mu\text{m}$ 程度の微粒子では放電が起こるのは数週間に1回以下という計算になってしまうが、実際にはそのようなことはない。微粒子からの放電には予想もつかない現象が含まれているのかもしれない。特に、サブミクロン域あるいはそれ以下の粒子に対しては未知な事柄が多い。これらに関する知見を得るためには、減圧下での放電実験が有効であると考えられる。

引用文献

- 1) Matsusaka, S. and H. Masuda: "Electrostatics of particles", *Advanced Powder Technol.*, **14**, 143-166 (2003)
- 2) Matsuyama, T., M. Ogu, H. Yamamoto, J. C. M. Marijnissen and B. Scarlett: "Impact charging experiments with single particles of hundred micrometer size", *Powder Technol.*, **135-136**, 14-22 (2003)
- 3) 静電気学会編: "新版静電気ハンドブック", p. 1231, オーム社 (1998)
- 4) Moesner, F. M. and T. Higuchi: "Electrostatic devices for particle microhandling", *IEEE Trans. on IA*, **35**, 530-536 (1999)
- 5) Paschen, F.: "Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz", *Annalen der Physik und Chemie, neue Folge*, **37**, 69-96 (1889)
- 6) 武田 進: "気体放電の基礎", pp. 65-67, 東京電機大学出版局 (1989)
- 7) 静電気学会編: "新版静電気ハンドブック", p. 1129, オーム社 (1998)
- 8) Wind, G.: "Paschen curve for air", *Electra(CIGRÉ)*, No. 32, 70-74 (1974)
- 9) Boyd, H. A., F. M. Bruce and D. J. Tedford: "Spark-over in long uniform-field gaps", *Nature*, **210**, 719-720 (1966)
- 10) 井上英一監訳: "電子写真 (Electrophotography, by R. M. Schaffert)", pp. 288-291, 共立出版 (1973)
- 11) Engel, A.: "Ionized Gases", pp. 171-216 (Chapter 7), Clarendon Press, Oxford (1965)
- 12) Dutton, J.: "Electron swarm data", *J. of Phys. Chem. Reference Data*, **4**, 730 (Table 7.9) (1975)
- 13) 坂本三郎, 田頭博昭: "新高電圧工学", p. 55, 朝倉書店 (1974)
- 14) Meek, J. M.: "A theory of spark discharge", *Phys. Rev.*, **57**, 722-728 (1940)
- 15) 坂本三郎, 田頭博昭: "新高電圧工学", p. 71, 朝倉書店 (1974)
- 16) 中島耀二, 佐藤 孝: "大気中で球形の帯電粒子が保持できる最大電気量の推算", 静電気学会誌, **23**, 81-87 (1999)
- 17) Harper, W. R.: "Contact and frictional electrification", pp. 13-15, Oxford Univ. Press, London, UK (1967)
- 18) Crowley, J. M.: "Fundamentals applied electrostatics", p. 28, Krieger Pub. Co., Malabar, USA (1991)
- 19) Hartmann, G.: "Theoretical evaluation of Peek's law", *IEEE trans. on Ind. Appl.*, **1A20**, 1647-1651 (1984)
- 20) Elghazaly, H. A. and G. P. S. Castle: "The charge limit of liquid droplets due to electron avalanches and surface disruption", *Electrostatics 1987*, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 85, pp. 121-126, IOP Publishing Ltd, Bristol, UK (1987)
- 21) 中島耀二, 佐藤 孝: "Meekの理論に基づいた球形正荷電粒子の最大電気量の推算について", 静電気学会誌, **23**, 325-326 (1999)
- 22) Dutton, J.: "Electron swarm data", *J. of Phys. Chem. Reference Data*, **4**, 664 (Table 2.19) (1975)
- 23) Nakajima, Y.: "A measuring system for the time variation of size and charge of a single spherical particle and its applications", to be published in Chem. Eng. Sci. (2005)
- 24) Schumann, W. O.: "Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen", p. 86, Springer, Berlin, Deutschland (1923)
- 25) 坂本三郎, 田頭博昭: "新高電圧工学", p. 82, 朝倉書店 (1974)
- 26) Fenn, J. B., M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong and C. M. Whitehouse: "Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules", *Nature*, **246**, 64-70 (1989)