

論 文

接触帶電あるいは摩擦帶電した絶縁体中の熱平衡電荷分布

市 川 恒 樹^{*1}

(2006年7月20日受付, 2006年9月30日受理)

Distribution of Electric Charge in Contact- or Tribo-Electrified Insulating Materials under Thermal Equilibrium

Tsuneki ICHIKAWA^{*1}

(Received July 20, 2006; Accepted September 30, 2006)

Spatial distributions of charge carriers in contact- or tribo-electrified insulating materials under thermal equilibrium were estimated by solving the Poisson-Boltzmann equation under three conditions, namely, 1) inter-medium migrations of both the positive and the negative charge carriers were allowed, 2) inter-medium migration of only the positive charge carriers were allowed, and 3) inter-medium and intra-medium migrations of the positive and the negative charge carriers, respectively, were allowed. In cases 1) and 3), the induced electric charges were localized around the contact surface, whereas in case 2) the charge distribution in a carrier-donating medium was broadened due to freezing-out of the charge carriers. The theoretical results do not contradict the view that the triboelectricity and/or contact charge of insulating polymers are induced by the migration of protons that are generated during the contact.

1. はじめに

二つの物体を接触して生じる接触帶電や、擦り合わせて生じる摩擦帶電は、古来最も身近な電気的現象の一つだが、その本質はいまだよく分かっていない¹⁾。その主たる原因のひとつは、帶電を担う電荷キャリヤーの濃度が低すぎて、その実態がよく分からぬことにある。100g、直径6cmのポリエチレンが表面電位1万ボルトに帶電しても、総電荷量は高々 3.5×10^{-13} モル程度の極微量だから、一般的の物理化学的分析手法で同定することは非常に難しい。したがって静電気の本質である電荷キャリヤーの実態については、推定に頼らざるを得ない。

帶電を担っている電荷キャリヤーについては、2つの説がある。そのひとつは伝導電子であり、他の一つはイオンである。金属同士の接触帶電における電荷キャリヤーが伝導電子であることは、熱起電力などの実験からも明らかである。しかしながら、絶縁物同士が接触したり摩擦しあつたりした際に生じる静電気を、絶縁体、とりわけ有機絶縁体中の伝導電

子が担っているとする決定的な根拠はない。

有機絶縁体は伝導帯のエネルギーが高く、シリコン樹脂などを除けば、伝導帯の底のエネルギーは真空準位近辺あるいはそれよりも高くなる²⁾。よってバンドギャップは一般に3eV以上となるため、室温近辺ではほとんど電子が存在しない。しかしながらこれに放射線を照射すると、伝導電子と正孔（カチオン）を多量に発生させることができる。有機絶縁体中での正孔と伝導電子の挙動については放射線化学の分野で良く研究されており、伝導電子との再結合を逃れた正孔は、多くの場合速やかに中性フリーラジカルとプロトンに解離して安定化すること、生じたプロトンは伝導電子と反応して水素原子となり、これが有機物から水素を引き抜いて水素分子と中性フリーラジカルに変わること、分子骨格に酸素原子を含む高分子や酸素分子を不純物として含む高分子では、伝導電子は-COO⁻や-CO⁻などのアニオンになって安定化すること、また塩化ビニルのようにハロゲン原子を含む場合には、ハロゲンアニオンとなって安定化することなどが知られている²⁾。したがって帶電した物体中の電荷キャリヤーとして伝導電子や正孔が安定に存在することはありえない。なお、分子間相互作用が弱い絶縁体中の正孔や伝導電子は、波動的というよりもむしろ古典粒子的に振舞うことも知られている²⁾。

絶縁体中の電荷キャリヤーが伝導電子や正孔でないとす

キーワード：接触帶電、摩擦帶電、熱平衡、電荷分布、帶電量

* 北海道大学大学院工学研究科 (060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

Graduate School of Engineering, Hokkaido University Sapporo,
060-8628 Japan

¹ ichikawa@eng.hokudai.ac.jp

表1 高分子の接触帶電量と、モデル化合物のプロトン解離定数およびプロトン親和力との関係

Table 1. Relation between triboelectric charges of polymers and proton dissociation constants and affinities of model compounds.

| Polymer | Charge / pC ^a | pK _b of model compound in water ^b | Gas phase proton affinity of model compound / kJmol ⁻¹ ^c |
|---|--------------------------|---|---|
| [-CH ₂ CH(C ₅ H ₄ N)-] _n | 1.5 | CH ₃ CH ₂ (C ₅ H ₄ N) 5.89 | CH ₃ CH ₂ (C ₅ H ₄ N) 946 |
| [-CO(CH ₂) ₄ CONH(CH ₂) ₆ NH-] _n | 1.2 | CH ₃ CONHC ₄ H ₇ 0.15 | CH ₃ CONHCH ₃ 889 |
| [-CH ₂ CH(OH)-] _n | 0.5 | CH ₃ CH(CH ₃)OH -4.1 | CH ₃ CH ₂ OH 776 |
| [-CH ₂ CH(OCOCH ₃)-] _n | 0.2 | CH ₃ COOC ₂ H ₅ -5.1 | CH ₃ COOC ₂ H ₅ 836 |
| [-CH ₂ C(CH ₃)(COOCH ₃)-] _n | 0.14 | CH ₃ COOC ₂ H ₅ -5.1 | CH ₂ CH(CH ₃)COOCH ₃ 836 |
| [-COC ₆ H ₄ COOC ₂ H ₄ O-] _n | 0 | C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅ -7.37 | C ₆ H ₅ COOCH ₃ 850 |
| [-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-] _n | 0 | Naphthacene, C ₁₈ H ₁₂ -6.6 | CH ₃ CH ₂ C ₆ H ₅ 802 |
| [-CH ₂ CH ₂ -] _n | 0 | | C ₆ H ₁₂ 687 |
| [-CH ₂ CHCl-] _n | -1.6 | | CH ₃ CH ₂ Cl 707 |
| [-CF ₂ CF ₂ -] _n | -2.8 | | CF ₄ 527 |

^a Saturation charge after repeated contacts with a 2mm diameter sphere of Au in vacuum^{4).}^bDissociation constant of protonated model compound^{9).}^cData from NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/>.

れば、それはアニオンやカチオンということになる。Diaz らは³⁾、高分子の帶電列は高分子の製法や履歴に依存しないことを確認し、帶電列が不純物ではなく高分子の化学構造で決まる結論した。また、金属球を高分子板に押し付けることによって高分子に誘起される帶電量は^{4,8)}、高分子や金属球の仕事関数には無関係だが、水中でプロトン付加した高分子類似分子の解離定数と比例関係にあることを見出し、帶電がプロトンの移動によって生じると結論した。水をほとんど含まない高分子の帶電列を水中での解離定数と関連付けるには無理があるようと思えるが、表1に示すように、化合物のプロトン親和力と解離定数との間には相関があるので、帶電がプロトンの移動によって生じるとした根拠は妥当なようと思える。ナイロンなど窒素を含む高分子は正に帶電し易いことが知られているが、プロトン親和力も高くなっている。最も負に帶電し易いテフロンはプロトン親和力も最低となっている。なお、ポリビニルアルコールは、モデル化合物のプロトン親和力から予想されるよりも正に帶電し易いが、このポリマーは誘電率が大きく、イオンの分極エネルギーも大きいので、そのプロトン親和力は気相でのモデル化合物のプロトン親和力よりもかなり大きくなる可能性がある。

絶縁体中のプロトンの親和力と帶電量の間には相関が

あること、および帶電量が飽和することは、電荷キャリヤーであるプロトンが2つの物質間で熱平衡状態にあることを示唆している。本稿では、異なる絶縁体を接触させた場合に生じる電荷キャリヤーの移動が、熱平衡時にどのような帶電状態をもたらすかについて、熱力学的に考察し、接触帶電や摩擦帶電の実態に迫ることを試みる。なお、電荷キャリヤーとしては、プロトンに限らず、イオン一般を考えているが、絶縁体中の伝導電子や正孔は粒子的に振舞うので、以後の論議は電荷キャリヤーが伝導電子や正孔の場合についても成立する。

2. 理論

体積変化が無い系の温度 T におけるフリーエネルギー F は、 U を内部エネルギー、 S をエントロピーとすると $F=U-TS$ で与えられる。媒体 M 中に静電ポテンシャル ϕ のもとで電荷 $\pm q_{\pm}$ を有する濃度 W_{\pm} の正負電荷キャリヤーが存在する場合、内部エネルギー U は静電エネルギー $\pm q_{\pm}\phi$ と、配位エネルギーや溶媒和エネルギーなど、粒子に対する媒体固有のポテンシャルエネルギー $U_{M\pm}$ との和で与えられる。以後 $U_{M\pm}$ を電荷キャリヤーに対する配位エネルギーとよぶことにする。粒子が十分希薄な場合には、系のエントロピーは $-kT \log W_{\pm}$ で与えられる。よって電荷キャリヤーのフリーエネルギーは

$$F_{\pm} = U - TS = U_{M\pm} \pm q_{\pm}\phi + kT \log W_{\pm} \quad (\text{複号同順}) \quad (1)$$

で与えられる。定常状態ではフリーエネルギーはどこでも等しく、その勾配はゼロとなるから

$$\frac{kT}{W_{\pm}} \nabla W_{\pm} + \nabla (U_{M\pm} \pm q_{\pm}\phi) = 0 \quad (2)$$

となる。(2)式の一般解は、 $W_{0\pm}$ を定数とすると

$$W_{\pm} = W_{0\pm} \exp\left(-\frac{U_{M,\pm} \pm q_{\pm}\phi}{kT}\right) \quad (3)$$

となるから、熱平衡時の電荷キャリヤーの濃度分布はボルツマン分布となることがわかる。(3)式の関係は、異なる媒体を接続した系中を電荷キャリヤーが動き回る場合にも成立する。この場合 $W_{0\pm}$ は両媒体で共通の定数だが、 $U_{M\pm}$ が位置の関数となる。

電荷キャリヤーに対する自由エネルギーが異なる2つの媒体が接触すると、両者の自由エネルギーを等しくすべく電荷キャリヤーの移動が生じ、電位が発生する。媒体の誘電率を ϵ_M とすると、キャリヤーの電荷密度 ρ と静電ポテンシャルは以下のポアソン方程式で結ばれる。

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_M} \equiv -\frac{1}{\epsilon_M} (q_+ W_+ - q_- W_-) \quad (4)$$

これに(3)式を代入するとポアソン・ボルツマン方程式

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon_M} \begin{bmatrix} q_+ W_{0,+} \exp\left(-\frac{U_{M,+} + q_+\phi}{kT}\right) \\ -q_- W_{0,-} \exp\left(-\frac{U_{M,-} - q_-\phi}{kT}\right) \end{bmatrix} \quad (5)$$

を得る。これが移動可能な正負電荷キャリヤーの平衡分布を定める基本方程式となる。

図1に示す、厚さと面積が無限大で、電荷キャリヤーに対する配位エネルギーが異なる2つの媒体を接触させた際の電荷移動を考えてみよう。接触前は中性だった媒体は、接触によって媒体1が負に、媒体2が正に帯電するものとする。媒体1、2における電位を $\phi_1(x)$ 、 $\phi_2(x)$ 、正負電荷キャリヤーに対する配位エネルギーを $U_{1,+}$ 、 $U_{1,-}$ および $U_{2,+}$ 、 $U_{2,-}$ とし、接

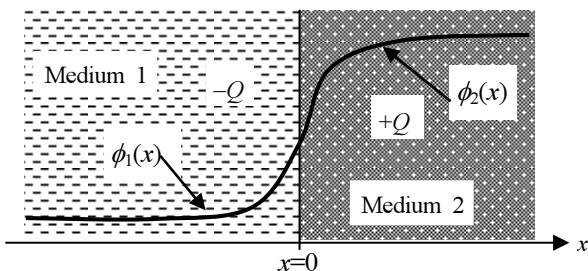


図1 帯電分布の計算に使用した座標と記号
Fig. 1 coordinate and symbols used for the calculation of charge distribution.

触点 $x=0$ における電位を0とすると、境界条件として

$$[\phi_1(x)]_{x=0} = [\phi_2(x)]_{x=0} = 0 \quad (6)$$

$$\left[\epsilon_1 \frac{d\phi_1(x)}{dx} \right]_{x=0} = \left[\epsilon_2 \frac{d\phi_2(x)}{dx} \right]_{x=0} \quad (7)$$

が成り立つ。正負電荷キャリヤーの価数が異なると静電ポテンシャルに対する解析解が得られないので、以後価数は等しいものとする。

2.1 正負電荷キャリヤーが媒体間を移動可能な場合

先ず正負電荷とも媒体1,2間を移動可能な場合について取り扱う。電荷キャリヤーが移動すると静電ポテンシャルが変化する。 $x=-\infty$ での静電ポテンシャルを $\phi_{1,\infty}$ 、 $x=\infty$ での静電ポテンシャルを $\phi_{2,\infty}$ とすると、 $x=\pm\infty$ では電気的中性の条件が成り立っているはずだから、

$$W_{0,+} \exp\left(-\frac{U_{1,+} + q\phi_{1,\infty}}{kT}\right) = W_{0,-} \exp\left(-\frac{U_{1,-} - q\phi_{1,\infty}}{kT}\right) \quad (8)$$

$$W_{0,+} \exp\left(-\frac{U_{2,+} + q\phi_{2,\infty}}{kT}\right) = W_{0,-} \exp\left(-\frac{U_{2,-} - q\phi_{2,\infty}}{kT}\right) \quad (9)$$

よって

$$\Delta U_- = U_{2,-} - U_{1,-}, \quad \Delta U_+ = U_{2,+} - U_{1,+} \quad (10)$$

とすると、(8)、(9)式より

$$\phi_{2,\infty} - \phi_{1,\infty} = -\frac{\Delta U_+ - \Delta U_-}{2q} \quad (11)$$

となり、接触電位差は正負電荷キャリヤーに対する配位エネルギーの差に比例することがわかる。

接触前後で電荷キャリヤーの総量は変化しないから、 $x=-\infty$ と $x=\infty$ での正または負電荷キャリヤーの濃度の総和は接触前の媒体1、2の電荷キャリヤーの濃度の総和と等しいはずである。よって

$$\begin{aligned} & W_{0,+} \exp\left(-\frac{U_{1,+} + q\phi_{1,\infty}}{kT}\right) + W_{0,+} \exp\left(-\frac{U_{2,+} + q\phi_{2,\infty}}{kT}\right) \\ &= W_{0,-} \exp\left(-\frac{U_{1,-} - q\phi_{1,\infty}}{kT}\right) + W_{0,-} \exp\left(-\frac{U_{2,-} - q\phi_{2,\infty}}{kT}\right) \\ &= W_{1,0} + W_{2,0} \end{aligned}$$

となるから、

$$W_{0,\pm} = \frac{W_{1,0} + W_{2,0}}{\exp\left(-\frac{U_{1,\pm} \pm q\phi_{1,\infty}}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{U_{2,\pm} \pm q\phi_{2,\infty}}{kT}\right)} \quad (12)$$

(複号同順)

が成り立つ。これより、 m を1または2,

$$y_m = \frac{q\phi_m(x) - q\phi_{m,\infty}}{kT} \quad (13)$$

$$C_m = \frac{q^2(W_{1,0} + W_{2,0})}{\varepsilon_m kT \left[\exp\left(\pm \frac{-(\Delta U_+ + \Delta U_-)}{2kT}\right) + 1 \right]} \quad (14)$$

とすると、(5)式は

$$\frac{d^2 y_m}{dx^2} = C_m [\exp(y_m) - \exp(-y_m)] \quad (15)$$

となる。ただし、 $m=1$ のときは $+$ を、 $m=2$ のときは $-$ を取るものとする。 $x=\pm\infty$ で電位勾配がゼロとなるという条件のもとで(15)式を積分すると

$$\frac{d(y_m/2)}{dx} = \sqrt{2C_m} \sinh|y_m/2| \quad (16)$$

を得る。これと境界条件(7)および(11)式より、 $\phi_{m,\infty}$ の値は

$$\phi_{m,\infty} = \frac{kT}{q} \log \left[\frac{\varepsilon_m + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \exp\left(\pm \frac{-\Delta U_-}{2kT}\right)}{\varepsilon_m + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \exp\left(\pm \frac{-\Delta U_+}{2kT}\right)} \right] \quad (17)$$

となる。境界条件(6)のもとで(16)式を積分すると

$$y_m = \pm 2 \log \left[\frac{1 + \tanh\left(\pm \frac{-q\phi_{m,\infty}}{4kT}\right) \exp\left(\pm \sqrt{2C_m} x\right)}{1 - \tanh\left(\pm \frac{-q\phi_{m,\infty}}{4kT}\right) \exp\left(\pm \sqrt{2C_m} x\right)} \right] \quad (18)$$

となる。(4)式および(16)式より、媒体中の電荷密度は

$$\rho_m(x) = \frac{C_m \varepsilon_m kT}{q} [\exp(-y_m) - \exp(y_m)] \quad (19)$$

となり、媒体1および2中の単位面積当たりの総電荷量は

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^\infty \rho_1(x) dx = \int_0^\infty \rho_2(x) dx = \varepsilon_2 \left[\frac{d\phi_2(x)}{dx} \right]_{x=0} \\ &= \sqrt{\left[\sqrt{\varepsilon_1} \exp\left(\frac{\Delta U_-}{2kT}\right) + \sqrt{\varepsilon_2} \right] \left[\sqrt{\varepsilon_1} \exp\left(\frac{\Delta U_+}{2kT}\right) + \sqrt{\varepsilon_2} \right]} \\ &\times \frac{\exp\left(\frac{\Delta U_-}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{\Delta U_+}{2kT}\right)}{\sqrt{1 + \exp\left(\frac{\Delta U_+ + \Delta U_-}{2kT}\right)}} \end{aligned} \quad (20)$$

となる。 $-q\phi_{1,\infty}/kT \gg 1$, $q\phi_{2,\infty}/kT \gg 1$ のとき、(20)式は

$$Q \approx \sqrt{\frac{2\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} kT (W_{1,0} + W_{2,0})}{\exp\left|\frac{q\phi_{2,\infty} + q\phi_{1,\infty}}{2kT}\right|}} \exp\left(\frac{q\phi_{2,\infty} - q\phi_{1,\infty}}{4kT}\right) \quad (21)$$

となるから、帯電量が接触電位差に指数関数的に依存すること、および接触電位差が同じであれば、 $q\phi_{2,\infty} + q\phi_{1,\infty} = 0$ 、従って $-\Delta U_+ = \Delta U_-$ のときに最大帯電量が得られることがわかる。全帯電量の1/2が存在する領域を帯電深さ Δx_m と定義すると、 $-q\phi_{1,\infty}/kT \gg 1$, $q\phi_{2,\infty}/kT \gg 1$ のとき、

$$\Delta x_1 \approx -\frac{2\varepsilon_1 kT}{qQ}, \quad \Delta x_2 \approx \frac{2\varepsilon_2 kT}{qQ} \quad (22)$$

となるから、帯電深さは帯電量に反比例することがわかる。

図2, 3, 4に静電ポテンシャル分布、電荷分布、および帯電量と配位エネルギーとの関係を示した。配位エネルギーの差が少ない電荷キャリヤーが存在すると、これが配位エネルギーの差が大きい電荷キャリヤーの移動によって生じた電荷を打ち消すべく移動するため、帯電量が著しく減少する。

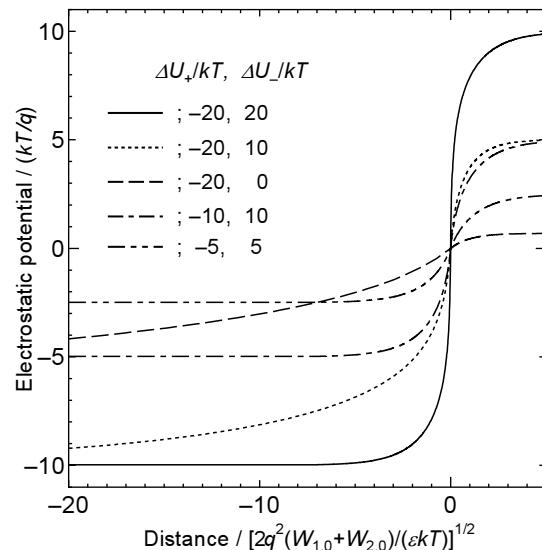


図2 正負電荷の媒体間移動で生じた静電ポテンシャルの分布（記号の定義については本文を参照のこと）

Fig. 2. Spatial distribution of electrostatic potential induced by inter-medium migration of positive and negative charge carriers.

The definitions of symbols are; kT : thermal energy, ε : dielectric constant, $W_{m,0}$: initial concentration of positive or negative charge carrier in medium m , $\pm q$: charge of positive or negative charge carrier, and ΔU_\pm : difference between coordination energies for positive or negative charge carrier in media 1 and 2, respectively.

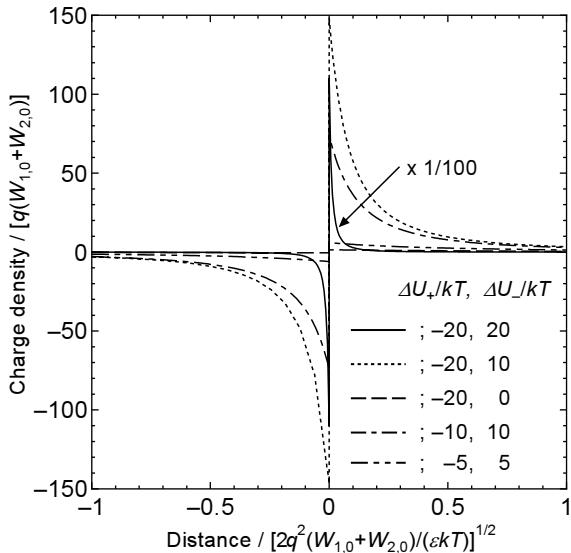


図3 正負電荷の媒体間移動で生じた帯電の分布（記号の定義については本文を参照のこと）

Fig. 3 Spatial distribution of electric charge induced by inter-medium migration of positive and negative charge carriers. See Fig. 1 for the definition of symbols.

2.2 負電荷が固定されている場合

次に正電荷キャリヤーのみが媒体間を移動可能な場合を考えてみよう。この場合、 $x = \pm\infty$ で電気的中性の条件が成り立つためには、 $x = \pm\infty$ での正電荷キャリヤーの濃度が負電荷の濃度、すなわち接触前の正電荷濃度 $W_{1,0}$, $W_{2,0}$ に等しくなる必要があるから

$$W_{0,+} \exp\left(-\frac{U_{1,+} + q\phi_{1,\infty}}{kT}\right) = W_{1,0} \quad (23)$$

$$W_{0,+} \exp\left(-\frac{U_{2,+} + q\phi_{2,\infty}}{kT}\right) = W_{2,0} \quad (24)$$

$$\therefore \phi_{2,\infty} - \phi_{1,\infty} = \frac{-1}{q} \left[kT \log\left(\frac{W_{2,0}}{W_{1,0}}\right) + \Delta U_+ \right] \quad (25)$$

となって、接触電位差が電荷キャリヤーの初期濃度にも依存することがわかる。 $U_{1,+} > U_{2,+}$ とすると、(5)式は

$$\frac{d^2 y_m}{dx^2} = -\frac{q^2 W_{m,0}}{\varepsilon_m kT} \left[\exp(-y_m) - 1 \right] \quad (26)$$

となり、これを積分すると

$$\frac{dy_m}{dx} = \sqrt{\frac{2q^2 W_{m,0}}{\varepsilon_m kT}} \sqrt{\exp(-y_m) + y_m - 1} \quad (27)$$

を得る。 $\phi_{1,\infty}$, $\phi_{2,\infty}$ の値は、境界条件(7)と(27)式、および(25)

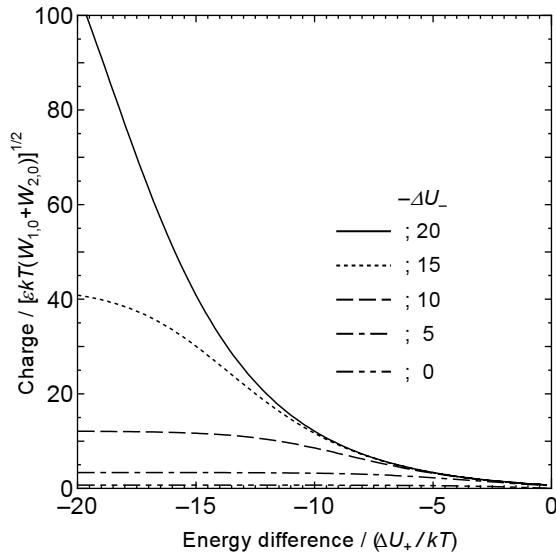


図4 正負電荷の媒体間移動で生じた帯電の量（記号の定義については本文を参照のこと）

Fig. 4. Amount of electric charge induced by inter-medium migration of positive and negative charge carriers. See Fig. 1 for the definition of symbols.

式から得られる方程式

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \exp\left(-\frac{\Delta U_+}{kT}\right) - 1 \right] \exp\left(\frac{q\phi_{1,\infty}}{kT}\right) + \frac{q\phi_{1,\infty}}{kT} + 1 \\ &= \frac{\varepsilon_2 W_{2,0}}{\varepsilon_1 W_{1,0}} \left[\frac{q\phi_{1,\infty}}{kT} + 1 - \log\left(\frac{W_{2,0}}{W_{1,0}}\right) - \frac{\Delta U_+}{kT} \right] \end{aligned} \quad (28)$$

を数値的に解くことによって得られる。 $\phi_m(x)$ の解析解は得られないが、(27)式を数値積分すれば $\phi_m(x)$ の数値解を容易に得ることができる。

電荷分布は

$$\rho_m(x) = q W_{0,m} \left[\exp(-y_m) - 1 \right] \quad (29)$$

で与えられる。(7)式より、帯電量は

$$Q = \sqrt{2\varepsilon_1 k T W_{1,0}} \sqrt{\exp\left(\frac{q\phi_{1,\infty}}{kT}\right) - \frac{q\phi_{1,\infty}}{kT} - 1} \quad (30)$$

となるから、 $q\phi_{1,\infty}/kT < 0$ より、帯電量がほぼ接触電位差の平方根に比例することがわかる。同じ接触電位差の場合、正電荷のみが移動可能な場合の帯電量は正負共に移動可能な場合の帯電量に比べてはるかに少なくなる。 $W_{1,0} \approx W_{2,0} \approx W_0$, $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2 \approx \varepsilon$, $-\Delta U_+/kT \gg 1$ の場合には、

$$Q \approx \sqrt{\frac{2\varepsilon k T W_0 \Delta U_+}{kT}} \quad (31)$$

となる。図5, 6 に静電ポテンシャルおよび電荷の分布を、図7 に帯電量と配位エネルギーとの関係を図示した。図3 と

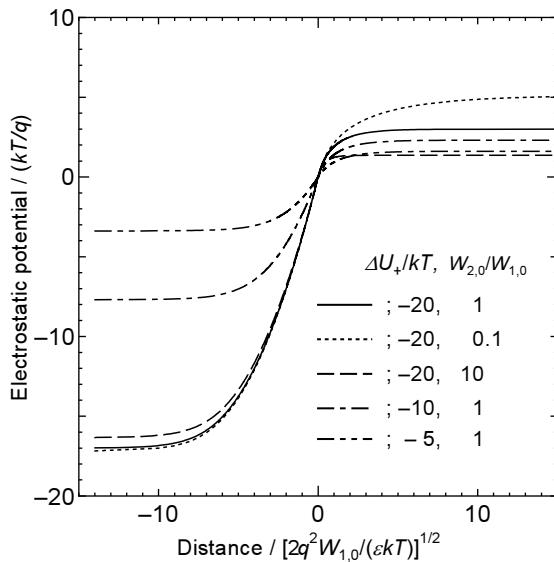


図 5 正電荷の媒体間移動で生じた静電ポテンシャルの分布
(記号の定義については本文を参照のこと)

Fig. 5 Spatial distribution of electrostatic potential induced by inter-medium migration of positive charge carriers. See Fig. 2 for the definition of symbols.

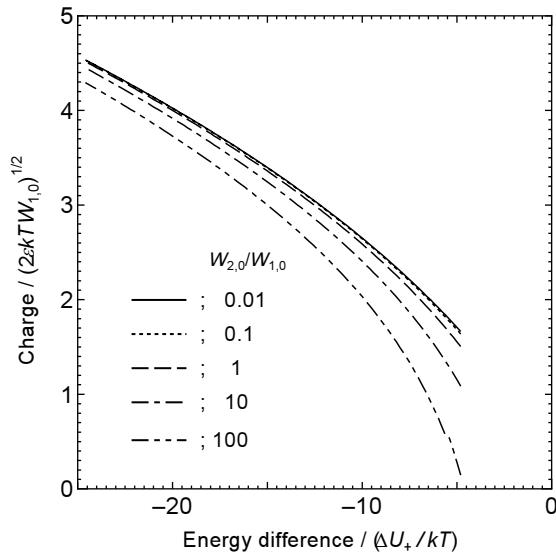


図 7 正電荷の媒体間移動で生じた帯電の量 (記号の定義については本文を参照のこと)

Fig. 7 Amount of electric charge induced by inter-medium migration of positive charge carriers. See Fig. 2 for the definition of symbols.

図 6 の比較からわかるように、両電荷とも媒体間を移動可能な場合に比べて、媒体 1 における負電荷の分布が著しく広がっている。これは接触面の近傍に正電荷キャリヤーの出払い領域ができてしまうためである。正負電荷キャリヤーが共に移動可能な場合には、正負電荷対の移動によって出払い領域は消滅するから、このような現象は生じない。出払い領域は

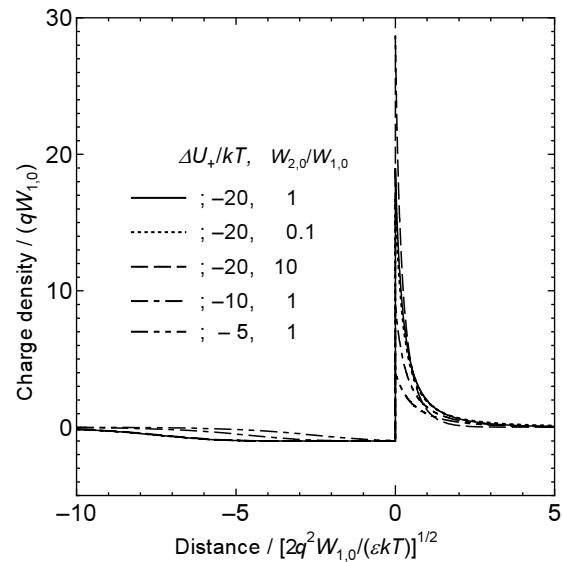


図 6 正電荷の媒体間移動で生じた帯電の分布 (記号の定義については本文を参照のこと)

Fig. 6 Spatial distribution of electric charges induced by inter-medium migration of positive charge carriers. See Fig. 2 for the definition of symbols.

電荷キャリヤーの移動を妨害するから、一方の電荷のみが移動可能な場合には帯電量が著しく低くなる。

2.3 正電荷は媒体間を移動可能だが、負電荷は媒体内のみを移動可能な場合

最後に正電荷キャリヤーは媒体間を移動できるが、負電荷は同一媒体内ののみを移動可能な場合を考えてみよう。無限遠における電荷中性の条件

$$W_{0,+} \exp\left(-\frac{U_{1,+} + q\phi_{1,\infty}}{kT}\right) = W_{1,-} \exp\left(-\frac{U_{1,-} - q\phi_{1,\infty}}{kT}\right) \equiv W_{1,0} \quad (32)$$

$$W_{0,+} \exp\left(-\frac{U_{2,+} + q\phi_{2,\infty}}{kT}\right) = W_{2,-} \exp\left(-\frac{U_{2,-} - q\phi_{2,\infty}}{kT}\right) \equiv W_{2,0} \quad (33)$$

より、電位差は

$$\phi_{2,\infty} - \phi_{1,\infty} = \frac{-1}{q} \left[kT \log\left(\frac{W_{2,0}}{W_{1,0}}\right) + \Delta U_+ \right] \quad (34)$$

と求まるから、負電荷キャリヤーが媒体内を移動しても電位差は変化しないことがわかる。

(32), (33)式の関係を使うと(5)式は

$$\frac{d^2 y_m}{dx^2} = \frac{q^2 W_{m,0}}{\varepsilon_m kT} [\exp(y_m) - \exp(-y_m)] \quad (35)$$

となるが、これは(15)式と同じ微分方程式なので、解は

$$\phi_{m,\infty} = \frac{kT}{q} \log \left[\frac{\varepsilon_m W_{m,0}^2 + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} W_{1,0} W_{2,0} \exp\left(\pm \frac{\Delta U_+}{2kT}\right)}{\varepsilon_m W_{m,0}^2 + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} W_{m,0}^2 \exp\left(\pm \frac{-\Delta U_+}{2kT}\right)} \right] \quad (36)$$

$$y_m = \pm 2 \log \left[\frac{1 + \tanh\left(\pm \frac{-q\phi_{m,\infty}}{4kT}\right) \exp\left(\pm x \sqrt{\frac{2q^2 W_{m,0}}{\varepsilon_m kT}}\right)}{1 - \tanh\left(\pm \frac{-q\phi_{m,\infty}}{4kT}\right) \exp\left(\pm x \sqrt{\frac{2q^2 W_{m,0}}{\varepsilon_m kT}}\right)} \right] \quad (37)$$

$$\rho_m(x) = q W_{m,0} [\exp(-y_m) - \exp(y_m)] \quad (38)$$

$$Q = \frac{\sqrt{2\varepsilon_1 \varepsilon_2 kT} \left[W_{1,0} \exp\left(-\frac{\Delta U_+}{2kT}\right) - W_{2,0} \exp\left(\frac{\Delta U_+}{2kT}\right) \right]}{\sqrt{\varepsilon_1 W_{1,0} + \varepsilon_2 W_{2,0}}} \\ + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \left[W_{1,0} \exp\left(-\frac{\Delta U_+}{2kT}\right) + W_{2,0} \exp\left(\frac{\Delta U_+}{2kT}\right) \right] \quad (39)$$

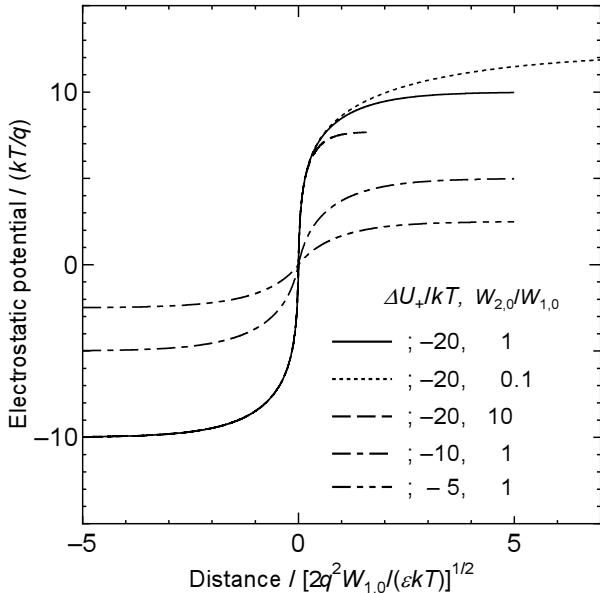


図8 正電荷の媒体間移動と負電荷の媒体内移動で生じた静電ポテンシャルの分布（記号の定義については本文を参照のこと）

Fig. 8 Spatial distribution of electrostatic potential induced by inter- and intra-medium migrations of positive and negative charge carriers, respectively. See Fig. 2 for the definition of symbols

となる。 $-\Delta U_+/kT \gg 1$, 従って $-q\phi_{1,\infty}/kT \gg 1$, $q\phi_{2,\infty}/kT \gg 1$ の場合には,

$$Q \approx \sqrt{2kT \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2 W_{1,0} W_{2,0}}} \left[\exp\left(\frac{q\phi_{2,\infty} - q\phi_{1,\infty}}{4kT}\right) \right] \quad (40)$$

となる。この式は正負電荷キャリヤーが共に媒体間を移動可能な場合の最大帶電条件, $\Delta U_- = -\Delta U_+$, における帶電量と等価である。一方の電荷キャリヤーが媒体間を移動可能で、他方の電荷キャリヤーが媒体内のみを移動可能な場合に最大帶電量が得られることがわかる。なお、帶電深さは、正負電荷キャリヤーが媒体間を移動可能な場合と同様

$$\Delta x_1 \approx -\frac{2\varepsilon_1 kT}{qQ}, \quad \Delta x_2 \approx \frac{2\varepsilon_2 kT}{qQ} \quad (41)$$

で与えられる。図8, 9に静電ポテンシャルおよび電荷の分布を、図10に帶電量と配位エネルギーとの関係を図示した。

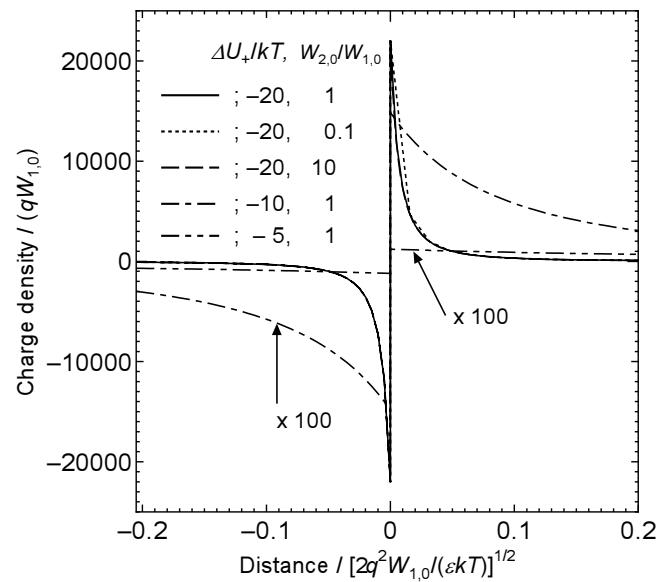


図9 正電荷の媒体間移動と負電荷の媒体内移動で生じた帶電の分布（記号の定義については本文を参照のこと）

Fig. 9 Spatial distribution of electrostatic potential induced by inter- and intra-medium migrations of positive and negative charge carriers, respectively. See Fig. 2 for the definition of symbols.

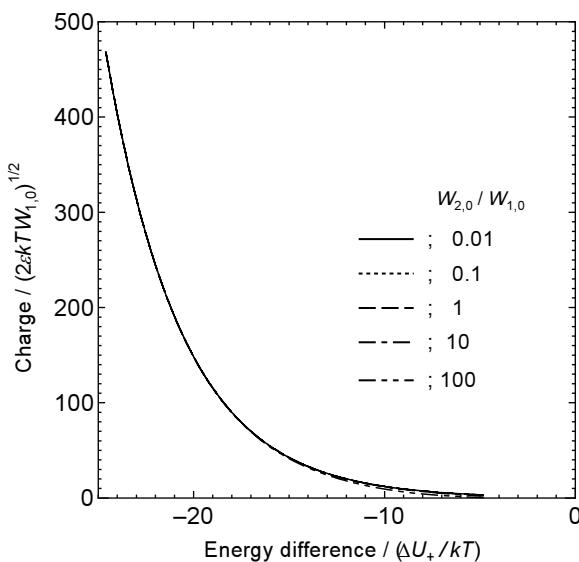


図10 正電荷の媒体間移動と負電荷の媒体内移動で生じた帶電の量（記号の定義については本文を参照のこと）

Fig. 10 Amount of electric charge induced by inter- and intra-medium migration of positive and negative charge carriers, respectively. See Fig. 2 for the definition of symbols.

3. 考察

本稿におけるこれまでの取り扱いでは、接触している2つの媒体中の電荷キャリヤーは完全な熱平衡状態にあると仮定してきた。熱平衡状態に達するためには、電荷キャリヤーは媒体中および媒体間を自由に動き回る必要がある。しかしながら、帶電後も電荷キャリヤーが媒体中を自由に動き回るのであれば、2つの媒体を引き離すと、帶電は速やかに失われてしまう。帶電が保たれるには、電荷キャリヤーの自由な移動が接触面近傍に限られる必要がある。電荷キャリヤーの移動に必要な活性化エネルギーが大きい場合、電荷キャリヤーの移動に必要な活性化エネルギーは、接触した瞬間、あるいは摩擦が生じたときにしか供給されない可能性がある。接触や摩擦の際に接触面近傍の実効温度がきわめて高くなつて電荷キャリヤーの局部的熱平衡分布が達成され、接触や摩擦が終了すると、この分布が凍結されると考えれば、電荷キャリヤーの熱平衡分布荷による帶電現象を理解できる。

これまでの計算結果から、電荷キャリヤーの一方が媒体間を移動可能で他方が媒体内のみを移動可能な場合、帶電量がもっとも多くなり、帶電深さも浅くなることが明らかとなつた。ここではこの系について帶電深さを見積もり、接触や摩擦によって局部的熱平衡に達することが可能かどうかを調べてみよう。摩擦帶電による絶縁物の帶電量は高々 10^{-5}C/m^2 ~ 10^{-4}C/m^2 程度であることが知られている¹⁰⁾。接触電位差が熱エネルギー（常温で 0.025V）よりも十分高ければ、単位面

積当たりの帶電量は(40)式で与えられる。電荷キャリヤーが $\pm e$ の電荷を有し、両媒体の比誘電率が1の程度であるとするとき、(41)式より、飽和帶電量が 10^{-5}C/m^2 の場合の帶電深さは $\Delta x \approx 50 \text{ nm}$ となって、帶電が接触面近傍のみに生じることがわかる。帶電深さを正確に測定することは困難だが、おそらく $1 \mu\text{m}$ 以内であろう^{11,12)}。よって 50 nm の帶電深さは不自然な値ではない。表面からの深さ 50 nm 程度の領域は、接触や摩擦によって大きく変形するであろうから、この部分の実効温度が電荷キャリヤーの移動に十分な高温になると考えてても不思議ではない。接触電位差が 0.5V と仮定すると、(40)式より、飽和帶電量が 10^{-5}C/m^2 に達するための定常電荷キャリヤー濃度は $W_0 \approx 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$ と、極めて希薄となることがわかる。接触面近傍の水分子が接触や摩擦の際に H^+ と OH^- に解離し、動き易いプロトンが両媒体間で平衡分布すると考えれば、電荷キャリヤー濃度が低いことが理解できる。

以上、異なる種類の高分子を接触したり摩擦したりした際に生じる帶電は、摩擦時や接触時に生じたプロトンが接触面近傍で熱平衡分布することによって生じると解釈しても矛盾が無いことが明らかとなった。しかしながら、本論文で展開した理論は、電荷キャリヤーが古典的粒子としてみなせるほど十分局在していれば、どのような電荷キャリヤーに対しても成立する。また、媒体間で電荷キャリヤーが異なる場合についても、両電荷キャリヤーの電荷が等しければそのまま成立する。たとえば媒体1中の電荷キャリヤーがプロトンで媒体2中の電荷キャリヤーがナトリウムカチオンなら、媒体1での配位エネルギーをプロトンのそれに、媒体2での配位エネルギーをナトリウムカチオンのそれに取ればよい。

参考文献

- 1) A. G. Bailey: Journal of Electrostatics, 51-52 (2001) 82
- 2) Y. Tabata, Y. Ito, S. Tagawa (Eds.): Handbook of Radiation Chemistry, CRC Press, Boca Raton (1991)
- 3) A.F. Diaz, R.M. Felix-Navarro: J. Electrostat. 62 (2004) 277
- 4) J. Lowell, A.R. Akande: J. Phys. D: Appl. Phys. 21 (1988) 125
- 5) J. Lowell, A. Brown: J. Electrostat. 21 (1988) 69
- 6) A.R. Akande, J.A. Adedoyin, J. Electrostat. 51 & 52, (2001) 105
- 7) E.M. Charlson, E.J. Charlson, S. Burkett: IEEE Trans Electr. Insul. 27 (1992) 1144
- 8) A. Wåhlin, G. Bäckström: J. Appl. Phys. 25 (1974) 2058
- 9) D.D. Perrin: Dissociation Constants of organic Bases in Aqueous Solution, Butterworths, London (1965)
- 10) 村田雄司：静電気ハンドブック，静電気学会編，3章，オーム社 (1981)
- 11) F. Nordhage, G. Bäckström: Inst. Phys. Conf. Ser. 27 (1975) 84
- 12) W.J. Brennan, J. Lowell, M.C. O'Neill, M.P.W. Wilson, J. Phys. D: Appl. Phys., 25 (1992) 151