

## 絶縁体同士の摩擦帯電及び接触帯電に関する実験的検討

平井 学<sup>\*,1</sup>, 木村 裕和<sup>\*\*</sup>

(2017年9月11日受付; 2017年11月10日受理)

## Experimental Study on Triboelectrification and Contact Electrification Between Insulators

Manabu HIRAI<sup>\*,1</sup> and Hirokazu KIMURA<sup>\*\*</sup>

(Received September 11, 2017; Accepted November 10, 2017)

Measurements on the triboelectrification and contact electrification of insulators were investigated using a vacuum apparatus and an electrostatic eliminator to avoid the unnecessary charge besides the contact interface of specimens after the contact and friction. In the triboelectrification the charge of all the samples was saturated with the number of friction, and the obtained charge with conductive surface was larger than that of nonconductive surface. In the contact electrification we concluded that the obtained charge was not significant. But the results were negative in the mechanism that the charge could move from one to the other only by contact.

## 1. 序文

帯電は接触の効果によって生じ、摩擦は接触面積を増大させるという摩擦帯電についての説明は Volta-Helmholtz 仮説<sup>1-3)</sup>と言われ、さまざまな検証及び議論が行われてきたが<sup>3-16)</sup>、絶縁体同士を摩擦速度ゼロ(接触させただけ)で分離すると帯電しないという報告も多く<sup>4-9)</sup>、未だに議論が続いている。接触させただけで電荷が移動することについて、Frenkel は固有ポテンシャルの高い方から低い方へと電子が移動し、その結果形成される電位差がポテンシャル差を打ち消したとき平衡状態に達すると説明している<sup>16)</sup>。また、それはトンネル効果によって生じると Harper は提案している<sup>3)</sup>。しかし、このような機構による帯電量が期待される値と比べて少ないという報告もあり、松山らは電荷緩和モデルを提唱している<sup>12,13)</sup>。

筆者らは絶縁体同士の接触帯電量の測定を試み、0.0 pC から 714 pC までばらつきのある結果が得られた<sup>17)</sup>。その原因は、接触時に微少な摩擦が生じてしまうためではないかと報告したが、その後、絶縁体同士の接触帯電の有無を議論するためには測定感度が不十分であったことを報告した<sup>18)</sup>。

今回、測定感度を向上させて、絶縁体同士の接触帯電だけでなく摩擦帯電も調査した。絶縁体同士の接触及び分離方法はこれまでと同じように真空装置と除電器を利用した。接触帯電量測定は摩擦帯電量測定と異なり、摩擦帯電列と一致するような結果が得られなかった。各測定の結果から絶縁体を含む場合、接触させただけで電荷が一方から他方にエネルギー準位の差の分だけ電荷が移動する機構は存在しないという結論が得られた。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料準備

絶縁体試料として、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ナイロン 6 (N6)、ポリオキシメチレン (POM)、アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリ塩化ビニール (PVC) を用いた。いずれも市販のもので、試料から切削加工機を用いて PVC 以外は円板状に試験片を切り出した。PVC は Fig.1 の S<sub>1</sub> に示したように円柱状に加工し、さらに真空装置を使って他の試験片を吸い付けるため、接触面に直径 2 mm の穴を開けた。PVC 及びその他の試験片との接触面の見かけの面積、すなわち、S<sub>1</sub> の断面積は 341.41 mm<sup>2</sup> であった。S<sub>2</sub> の接触面の直径は S<sub>1</sub> よりも 7 mm 程大きくした。接触面はすべて SiC 紙で磨いた後、粒径 1~5 μm 及び 5~11 μm の 2 種類の SiO<sub>2</sub> 粉末を混合した研磨剤を使って研磨した。試験片等はエタノールの中に浸して超音波洗浄機で洗浄して、取り出した後、室温で 1ヶ月以上手を触れずに乾燥させた。

## 2.2 試料調整及び実験室の温湿度

以下 2.3~2.6 の各測定における実験室の温湿度はいず

キーワード: 接触帯電, 摩擦帯電, 電気二重層

\* 地方独立行政法人大阪産業技術研究所

(〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)

Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2-7-1, Ayumino, Izumi, Osaka 594-1157, Japan

\*\* 信州大学学術研究院繊維学系

(〒386-0018 長野県上田市常田 3-15-1)

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1, Tokida, Ueda, Nagano 386-0018, Japan

<sup>1</sup> hirai@tri-osaka.jp

れも 20℃, 20%とし, 測定を始める前に試験片は 24時間以上実験室内で調整した.

### 2.3 摩擦帯電符号の判定

試験片は, 試験者の左右それぞれの手に, 後で持ち直すことなく接触面同士を擦り合わせられるように持ち, 除電器 (島津製作所製 STABRO-EX) を使って除電した. 試験片の除電が十分か否かを静電界センサー (日本スタテック製 SV-77A) のプローブに近づけて確認し, 不十分なときは除電と確認を繰り返した. 試験片の接触面を静かに接触させて 1 回又は複数回摩擦して分離した. その後, 接触面を上記の静電界センサーのプローブに近づけ, 静電界センサーの針が振れる方向を判定した. 得られた結果から摩擦帯電列を求めた.

### 2.4 表面抵抗率測定

PVC を除く 5 つの試料に対して, 高抵抗率計 (三菱化学アナリティック製 Hiresta-UP) を用いて表面抵抗率測定を行った. プローブは URSS プローブを用い, 印加電圧は 10 V, 100 V, 250 V, 500 V 及び 1000 V のうち, 値の低いものから順番に使用した. 最初に抵抗値が得られたときに表面抵抗率を計算して測定値とした. 印加電圧がそれよりも大きい測定は行わなかった.

なお, 印加電圧が 1000 V でも抵抗値が得られなかったときの結果は不等号を用いて表した.

### 2.5 摩擦帯電量測定

本研究で用いた摩擦帯電量測定装置の概念図を Fig.1 に示す. 試験片 1 ( $S_1$ ) と試験片 2 ( $S_2$ ) の下方には  $S_2$  が落下したときファラデーケージの内筒内に収まるようにファラデーケージを配置した. ファラデーケージの内筒と外筒の電位差は非接触式の静電界センサー (電位計) を用いて測定した.

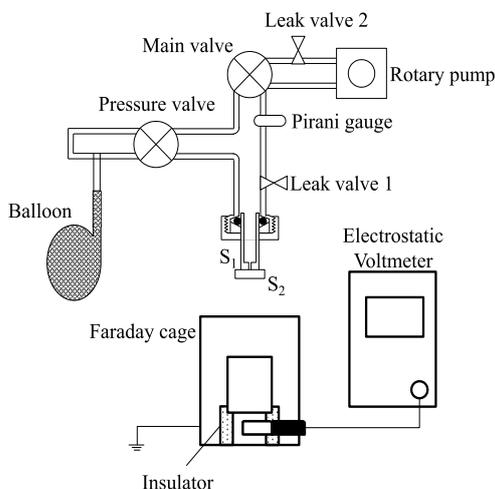


図 1 摩擦帯電量及び接触帯電量測定装置の概要  
Fig.1 Schematic illustration of the apparatus to measure the amount of triboelectric charge and contact electric charge.

$S_1$  には PVC,  $S_2$  には PMMA, N6, POM, ABS 及び PTFE をそれぞれ用いた.  $S_1$  及び  $S_2$  は接触させる前に除電器を用いて除電し, ファラデーケージに使用しているものとは別の静電界センサー (日本スタテック製 SV-77A) を用いて除電状態を確認した. 次に, 真空装置の Main valve を少し開いて  $S_1$  の穴から空気を引き込んで  $S_2$  をゆっくり接触させた. 摩擦は  $S_2$  を水平方向に往復させることにより行った.  $S_2$  の支持具を取り去った後, 再び  $S_2$  を同様に除電した. 続いて, 真空容器内の圧力  $P_v$  をピラニーゲージで確認した. Main valve を閉じて Leak valve 1 を開き, 真空容器内を大気圧に戻した. 試料を, 直接ファラデーケージの内筒内に落下させ, 電荷量  $Q$  を測定した. ここで, 大気圧に戻しても  $S_2$  が落下しないときは, Leak valve 1 を閉じて Pressure valve を開け, 予め空気を入れて膨らませておいた Balloon で真空容器内を加圧した.

なお, 摩擦回数は  $S_2$  を 1 往復させたときを 1 回と数えた.

### 2.6 接触帯電量測定

接触帯電量測定は Fig.1 に示した摩擦帯電量測定装置と同じものを用いた. 接触帯電量測定の場合は,  $S_1$  と  $S_2$  を接触させるまでは同じであり, 摩擦を行わないことが摩擦帯電量測定と異なる.

なお, ファラデーケージに使用した電位計の最小目盛は 0.5 V, ファラデーケージの静電容量は 10.71 pF, ファラデーケージの電極間電位差と電位計の読み値の換算係数は 1.20 であったことから, 本装置における測定感度は 4.46 pC と算出した.

## 3. 結果と考察

### 3.1 摩擦帯電列の判定

2.3 の手順によって PMMA, N6, POM, ABS, PTFE 及び PVC について摩擦帯電符号を判定した結果を Tab.1 に示す. 静電界センサーの針が, 正に振れたときはプラス (+), 負に振れたときはマイナス (-), どちらにも振れなかったときはゼロ (0) で表した. 摩擦帯電符号の判定結果は, Sample の列に記載したものに対するものである. 例えば, PMMA と ABS の組み合わせは, それぞれ PMMA

表 1 摩擦帯電符号の判定結果  
Table 1 The results of the sign of triboelectric charge.

Sample	The partner for friction					
	PMMA	N6	POM	ABS	PVC	PTFE
PMMA		+	+	+	+	+
N6	0		0	0	0	0
POM	-	-		+	+	+
ABS	-	-	-		+	+
PVC	-	-	-	-		+
PTFE	-	-	-	-	-	

Sample	Surface resistivity
PMMA	$>10^{15} \Omega$
N6	$4 \times 10^{13} \Omega$
POM	$>10^{15} \Omega$
ABS	$>10^{15} \Omega$
PTFE	$>10^{15} \Omega$

図2 判定した摩擦帯電列  
Fig.2 The obtained triboelectric series.

が正に、ABS が負に帯電したことを表している。Tab.1 からわかるように N6 以外の結果はプラス又はマイナスとなった。しかし、N6 はどの組合せに対してもゼロとなった。N6 の摩擦帯電列の順番は摩擦相手の判定結果によって決めた。摩擦帯電列を決定した結果、Fig.2 のとおりになった。

### 3.2 N6の特異性の原因

Tab.2 に各試験片の表面抵抗率の測定結果を示す<sup>19)</sup>。N6 以外の表面抵抗率は測定器の測定限界を超えたため、不等号を使って「 $>10^{15} \Omega$ 」と表した。一方、N6 の表面抵抗率は  $4 \times 10^{13} \Omega$  であった。さらに、すべての試料に対して体積抵抗率測定を試みたが、いずれも測定限界を超えており、測定値を得ることができなかった。以上から N6 の摩擦帯電符号の判定結果がすべてゼロとなった原因は表面抵抗率の低さによるものと推察される。

ところで、通常、体積抵抗率  $\rho_v$  と誘電率  $\epsilon$  の積によって帯電緩和曲線の緩和時間  $\tau_v$  を算出するが、上記の結果は、表面抵抗率  $\rho_s$  と帯電緩和曲線の緩和時間  $\tau_s$  の関連性があることを示唆するものである。

そこで、 $\rho_s$  と  $\tau_s$  の換算係数を見積もる。本実験では摩擦帯電符号の判定は手作業で行っているため、摩擦直後から計測器の針が触れるまでの時間にばらつきはあるが、1~2秒程度で判定している。それゆえ、仮に摩擦直後から2秒後に帯電量が指数関数的に初期帯電量の100分の1まで減衰しているとすると、この換算係数は  $1.1 \times 10^{-14} \text{F}$  と算出される。この値が湿度に依存する関数値であるか物質定数であるか等を調べることができれば、さらに詳しいことがわかると思われるが、半減期が1秒に満たない場合、JIS L 1094 の A 法や同 D 法に規定されている試験機による測定は原理的に困難である。

さて、以上の推察を確認するために N6 と PTFE の試験片の裏面同士を両面粘着テープで貼り合わせ PTFE 側だけを手に持って、PMMA, POM, ABS, 及び PVC に対して N6 の摩擦帯電符号を確認した。その結果、N6 表面の摩擦帯電符号は PMMA が相手のときは正、それ以外が相手のときは負となった。この結果は Fig.2 と一致する。この確認実験で重要な点は、PTFE の緩和時間は

十分に長いので測定が終了するまでの電荷緩和が無視できること、及び、N6 の緩和時間は短いため測定が終了するまでの電荷緩和が無視できないことである。また、これらを直列につないだときは緩和時間が長い方に支配されるということである。2.3 の手順に示しているように、摩擦帯電列の判定をするとき、試料は測定者の手で直接持っている。つまり、PMMA, POM, ABS 及び PTFE の表面で発生した摩擦電気は分離してから測定するまでにほとんど動くことができないので検出することができたが、N6 の表面で発生した摩擦電気は分離してから測定するまでに N6 の表面から手を伝って人体に拡散してしまったため検出できなかったと考えられる。

### 3.3 摩擦帯電量

2.5 の手順によって各試料の摩擦帯電量と摩擦回数との関係を求めた。得られた摩擦帯電量の結果を Fig.3~Fig.7 に示す。なお、いずれも摩擦回数ゼロはプロットしていない。この実験では摩擦を行った後、除電を行っていることに注意してほしい。これは、各試料を摩擦するために支持具で保持するが、その支持具によって発生する試料の接触帯電又は摩擦帯電による電荷を除去するために行っている。各図の対比を容易にするため、縦軸の上限及び下限はそれぞれ 20 nC 及び -20 nC に固定し、正に帯電したのものには 7 nC~11 nC、負に帯電したのものには -7 nC~-11 nC に網掛けした。また、N6 については 12 nC~18 nC にも網掛けした。摩擦回数に対する結果のばらつきは大きい。摩擦回数が多くなるにつれ、摩擦帯電量は収束する傾向がみられた。また、その帯電の符号は摩擦帯電列の判定結果とも一致した。さらに、N6 の摩擦帯電量が他の試料と比べて大きかった。このような結果が得られた理由を議論する。Fig.8 に、本研究の摩擦帯電量測定の結果に対する筆者らの見解を図示する。図中四角形で表したものは、上側が Fig.1 における S<sub>1</sub> (PVC: 絶縁体)、下側が Fig.1 における S<sub>2</sub> (PMMA, N6, POM, ABS, PTFE) である。Fig.8 a) は、N6 のように S<sub>2</sub> の導電性が良い場合を表している。3.2 で明らかになったように N6 については、他の試料と比べ導電性が良く、キャリアがあると見なすことができる。したがって、試料が電界の作用を受けたとき、このキャリアが移動し、2秒以内に定常状態へ達していると考えられる。本実験では、摩擦後、支持具を取り去ってから除電器を作用させるまでに2秒以上要するため、除電器を作用させる直前は Fig.8 a) の左の図に示したような電荷分布であると考えられる。ただし、支持具による接触帯電又は摩擦帯電による電荷は Fig.8 a) に図示していない。摩擦によって S<sub>2</sub> 表面に現れた電荷は移動可能である。摩擦相手

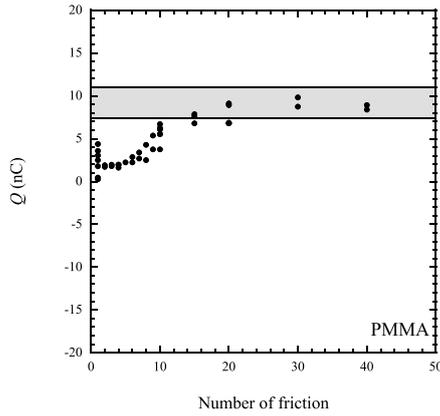


図3 PMMAの摩擦帯電量  
Fig.3 Triboelectric charge of PMMA.

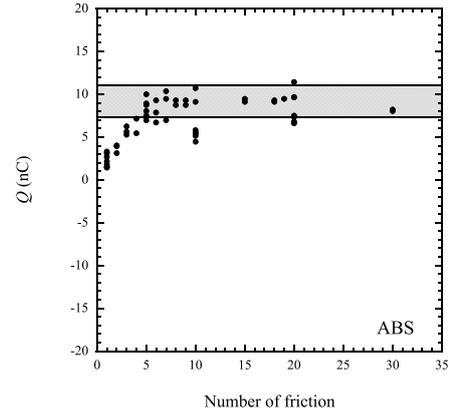


図6 ABSの摩擦帯電量  
Fig.6 Triboelectric charge of ABS.

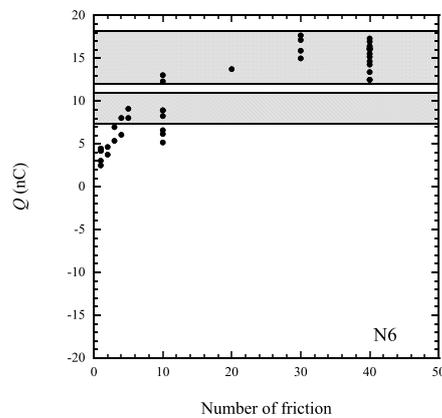


図4 N6の摩擦帯電量  
Fig.4 Triboelectric charge of N6.

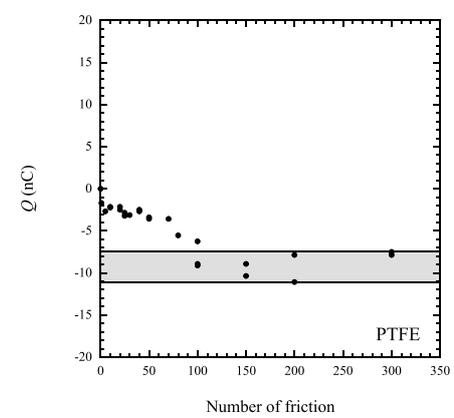


図7 PTFEの摩擦帯電量  
Fig.7 Triboelectric charge of PTFE.

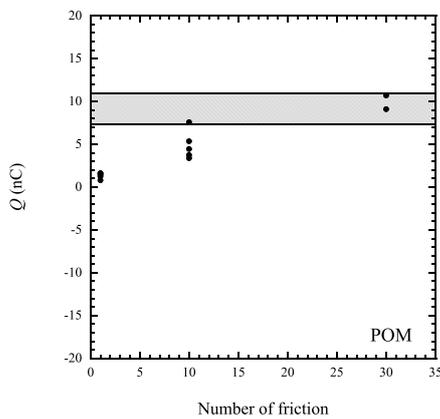


図5 POMの摩擦帯電量  
Fig.5 Triboelectric charge of POM.

の  $S_1$  表面に生成された逆符号の電荷による引力作用によって  $S_2$  表面の電荷は  $S_1$  直下に移動していることを表している。これは Helmholtz が提唱した電気二重層の概念と全く同じである<sup>2)</sup>。この場合、除電器を使って除電しても精々接触面の隅の部分しか除去することができない (Fig.8 a) の中央の図)。Fig.8 b) は、PMMA, POM,

ABS, PTFE のように  $S_2$  の絶縁性が良い場合を表している。Fig.8 b) の左の図は摩擦直後の電荷分布を表している。ただし、支持具による接触帯電又は摩擦帯電による電荷は Fig.8 b) に図示していない。摩擦によって  $S_2$  表面に現れた電荷は、除電器を作用させるまでの間にほとんど移動することができない。摩擦相手の  $S_1$  表面に生成された逆符号の電荷との距離が大きいため、電界が接触界面の外側にも形成される。このとき、 $S_1$  と  $S_2$  の摩擦面の電荷の総和はゼロであり、電荷量保存則が成立している。ここで、除電器を使用して  $S_2$  の露出面を除電したとすると、接触面内に残されている電荷だけでは吊り合いが保てない。そのため、その状態を静電界センサーで確認すれば、帯電していると判断してしまう。しかし、本実験では静電界センサーでは検知できない状態まで除電器を作用させている。したがって、除電が完了したときには、 $S_1$  の露出面を帯電させて電氣的に吊り合うと考えられる。ここで重要な点は、除電器は空気中の分子をイオン化し、正負の電荷を生成するが、その駆動力は摩擦電気がその周囲に形成した電界である。この実験

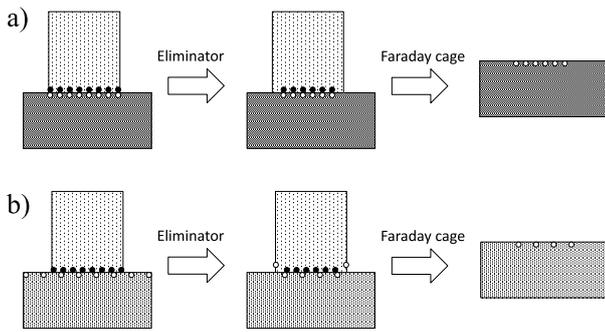


図8 摩擦帯電量測定の結果から予想される実験の概要. a)  $S_2$  の表面の導電性が良い場合. b)  $S_2$  の表面の絶縁性が良い場合

Fig.8 Schematic illustration of the measurements on the triboelectrification expected by the results. a) When the conductivity in the surface of  $S_2$  is good. b) When the insulation in the surface of  $S_2$  is good.

では静電界センサーで検知できなくなったところで除電器の使用を止めているので、 $S_1$  と  $S_2$  との間だけで電束線が閉じていなければならない。すなわち、除電器を使用した後も電荷量保存則が成り立たなければならない。このとき、Fig.8 a) と Fig.8 b) で摩擦帯電量に差が生じる。このようにして、摩擦帯電量は  $S_2$  の絶縁性が良い場合よりも導電性が良い場合の方が多くなり得ると考えられる。したがって、絶縁性が良い場合でも、摩擦後、電荷緩和時定数より十分長い時間保持したとすれば、 $S_2$  上に露出している電荷は  $S_1$  と  $S_2$  の界面に移動し、Fig.8 a) と同様な電気二重層を形成すると考えられる。なお、本実験の摩擦帯電電荷密度は  $\mu\text{C}/\text{m}^2$  の大きさであり、空気の絶縁限界に近い。

### 3.4 接触帯電量

ABS 及び N6 の接触帯電量測定結果のヒストグラムを Fig.9 に示す。 $S_2$  として ABS を用いた 6 つの測定値は  $-16.1 \text{ pC}$  から  $0.0 \text{ pC}$  という結果となった。また、 $S_2$  として N6 を用いた 17 つの測定値は  $-13.4 \text{ pC}$  から  $89.2 \text{ pC}$  という結果となった。

このように接触帯電量測定では Fig.2 に示した摩擦帯電列の判定結果と一致しない結果が多い。この原因は除電状態のばらつきであり、接触帯電量が測定感度よりも小さいものと考えなければ説明がつかない。以下にその詳細な議論を示す。

本実験における除電器による除電は接触面内の電荷を除電することができない。なぜなら、そうでなければ、すなわち、その部分を除電できるとすると、Fig.3~Fig.7 の摩擦帯電量の測定結果と矛盾するからである。また、Fig.9 からわかるようにゼロ又は負の帯電量という結果も有意な頻度がある。さらに、 $S_1$  と  $S_2$  の接触時に摩擦があったとすれば、摩擦帯電符号の判定結果 (Fig.2)

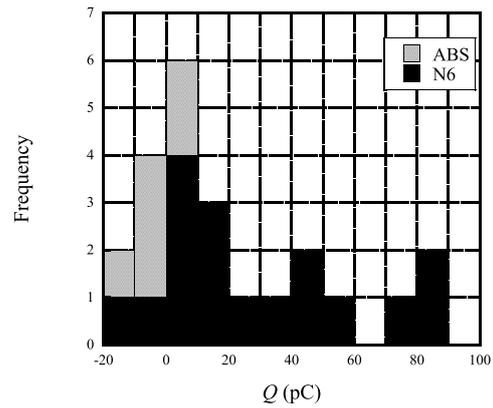


図9 ABS 及び N6 の接触帯電量測定結果のヒストグラム

Fig.9 Histogram of the results on the contact electrification for ABS and N6.

によって、ABS 及び N6 とともに正の接触帯電量が期待されるはずである。電荷緩和モデル<sup>12,13)</sup>では接触時に形成される電気二重層の電荷密度は分離後の電荷密度よりも大きいとしている。分離後の電荷密度の変化は気中放電によって生じるとしている。この機構を Fig.9 の結果に適用することを考える。2.1 で説明したように、本研究で用いた試料の表面は研磨によって平面を形成しているため、 $\mu\text{m}$  サイズの凹凸が存在する。したがって、実際の接触面積は  $S_1$  の断面積の  $341.41 \text{ mm}^2$  よりもはるかに小さいと考えるべきである。既に報告したように、 $S_1$  と  $S_2$  の接触面の最小値は、圧縮強さから見積もると、およそ  $0.4 \text{ mm}^2$  となる<sup>18)</sup>。平行平板電極間における空気の絶縁限界とされる  $27 \mu\text{C}/\text{m}^2$  とこの面積の積から接触帯電量の下限値を  $10.8 \text{ pC}$  と見積もることができる。つまり、Fig.9 のヒストグラムの最頻値も  $10.8 \text{ pC}$  よりも大きな値であると予想される。しかし、この予想と実験結果は一致しない。すなわち、接触させただけで電荷が一方から他方にエネルギー準位の差の分だけ電荷が移動する機構があるとすれば、Fig.2 の摩擦帯電列の判定結果と一致するはずであり、Fig.9 のような逆符号の結果が得られるはずがない。したがって、この機構を前提とする絶縁体の接触帯電モデル<sup>15)</sup>に対しても否定的な結果であると言える。仮に  $S_1$  と  $S_2$  の接触時に僅かな摩擦があったとしてもその帯電量への寄与は測定感度よりも小さいものであったと考えられる。なお、接触時に形成される電気二重層の電荷ペアはエネルギー的に安定しているため、この時点では電荷緩和時定数を考慮する必要がないと言える。分離後は電荷ペアが壊れ、同符号の電荷による反発が生じるため、電荷緩和を考える必要がある。このとき、空気の絶縁限界を超えるような電界が局所的にも発生すれば、 $S_1$  と  $S_2$  との間での電荷緩和現象となるで

あろう。また、そのような電界が形成されなければ、 $S_1$ と $S_2$ のそれぞれに属する電荷は電荷緩和時定数によってそれぞれの物質内で最もエネルギー的に安定な電荷分布となるように移動していくと考えられる。

ところで、Baytekinらは、絶縁体同士の接触により表面がモザイク状に帯電すると報告している<sup>20)</sup>。また、Sakaguchiらは、摩擦帯電は摩擦界面に存在する高分子主鎖の切断に伴う現象と捉え、真空中暗黒77 Kでの高分子の機械的破壊を行っている<sup>21,22)</sup>。この機械的破壊により高分子主鎖が切断することによりメカノラジカル、メカノアニオン、メカノカチオンが生成し表面に捕捉されるとしている。さらに、摩擦帯電は、メカノラジカル、メカノアニオン、メカノラジカルの間の電子移動の結果であり、その電荷移動反応はメカノラジカル、メカノアニオン、メカノカチオンの捕捉エネルギーレベルに依存し、この仮説にしたがえば摩擦帯電列の並び及び相手により符号が変わることも説明できるとしている<sup>23)</sup>。しかし、これらの報告には疑問が残されている。Baytekinらの報告<sup>20)</sup>では、ケルビン力顕微鏡による測定で得られた表面電荷密度は $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であるが、ファラデーカップで測定したときは $\text{nC}/\text{cm}^2$ という矛盾があり、十分に説明されていない。Baytekinらの報告には $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ の領域に正と負に帯電した部分がほぼ同程度の面積で表されている。それゆえ、この面積内の電束線はほぼこの領域内で閉じてしまうと考えられる。つまり、電束線はほとんど外部に出ないと考えられる。電束線が外部の電荷と結びつき、ファラデーカップで測定したとき $\text{nC}/\text{cm}^2$ となるためには、この領域のモザイク状の正負の電荷のバランスが1000分の1程度ずれていればその説明がつく。しかし、それでもなおケルビン顕微鏡によって得られた表面電荷密度が $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であることは、空気の絶縁限界を十分に超えているという問題がある。近接する正負の電荷で表されるモザイク状の領域間で放電による電荷緩和が起こるはずである。まして、ケルビン力顕微鏡のカンチレバーの先端は20 nm以下の曲率半径を持っているため、測定中に各帯電領域とカンチレバーとの間で放電が発生し、電荷緩和が生じるはずである。したがって、ケルビン力顕微鏡による測定で得られた表面電荷密度は $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ という算定は信用できない。そのため、筆者らは、上記のモザイク状の正負の電荷バランスが1000分の1程度ずれているという議論も無意味だと考えている。むしろ筆者らはBaytekinらが示した表面のモザイクパターンは、電荷が正だけ又は負だけでその濃淡を表している可能性もあると考えている。なお、ファラデーカップで測定したときに得られた $\text{nC}/\text{cm}^2$ という表面

電荷密度は空気の絶縁限界に近いレベルであり、接触分離によって非常に大きな電荷量が得られた実験であると理解できる。また、Sakaguchiらの報告<sup>21)</sup>では、ガラスボールミルからESR試料管の中に粉碎した粉末試料を投入している。このとき、ガラスボールミルと粉末試料の摩擦分離によって発生する摩擦電気に対する配慮が見られない。すなわち、Sakaguchiらの実験方法ではESR試料管の中に粉碎した粉末試料を投入するとき、粉末試料は摩擦電気を伴って移動する。つまり、ガラスボールミルも含めなければ電荷量保存則が成立しない。Sakaguchiらの主張を裏付けるためには、ESR測定によって、見かけのアニオンと見かけのカチオン、双方の量を求める必要がある。これらの差分を摩擦電気として取り扱うことによって正味のメカノアニオンとメカノカチオンの量は算出されなければならない。また、SakaguchiらのHOMOとLUMOを用いた摩擦帯電列についての仮説はFrenkelの固有ポテンシャル（この固有ポテンシャルは仕事関数と同等である）の考え方<sup>16)</sup>と比べれば、現在の電子物性を取り入れているところが優れている。Frenkelはラザフォードの原子模型から出発し、原子そのものが電気二重層を内在しているという独自の電気二重層の概念を形成している。これはHelmholtzが提唱した電気二重層<sup>2)</sup>とは異なるものである。Sakaguchiらの仮説では、高分子主鎖の切断によって発生したメカノアニオンやメカノカチオンはHelmholtzが提唱した電気二重層を形成していないと考えられる。メカノアニオンやメカノカチオンが電気二重層を形成するためにはこれら以外の電気的な力によって分離される必要があると考えられる。Sakaguchiらはメカノアニオンやメカノカチオンが接触相手との間で移動していると主張している<sup>23)</sup>。その根拠はBaytekinらが報告したモザイク状の帯電及び分離後の試料表面に摩擦相手に由来するものと考えざるを得ない組成を確認したことである<sup>20)</sup>。しかし、上記の疑問によってその説明では論理的な飛躍があると思われる。

筆者らの実験から直ちに接触帯電や摩擦帯電の機構を推測することは困難であるが、非常に興味のあるところである。Harperは金属と半導体の接触帯電の機構をトンネル効果によって説明している<sup>3,11)</sup>。同様のことを絶縁体にも適用できるとした場合、絶縁体同士を接触後、緩和時間と比べて十分に時間が経てば、摩擦帯電量と同等の接触帯電量、すなわち、筆者らの実験方法ではnCの大きさの電荷量が得られるのではないと思われる。しかし、本研究の接触帯電量測定方法を用いて接触させてから1週間後に分離して電荷量測定を実施しても、pCの大きさの電荷量しか得られなかった。つまり、絶縁体

同士の接触帯電においてトンネル効果を支持するような結果は得られない。また、接触電位差の大きさが駆動力を大きくするという考え方も事実と反すると考えられる。例えば、空気中に絶縁体の固体が置かれているとする。空気は絶縁体であり、空気分子は絶縁体の固体に対して衝突を繰り返す。また、そのイオン化エネルギーは一般的に絶縁体の固体よりも大きい。それゆえ、空気と絶縁体の固体との接触電位差は大きく、絶縁体の固体も空気分子も帯電すると考えられる。しかし、筆者らが静電界センサーを用いて実験室周囲の絶縁体の固体を調べても帯電しているものは見当たらない。ゆえに、筆者らは接触電位差を駆動力とする電荷の移動機構についても再度議論しなければならないと考えている。一方、筆者らは接触時、あるいは、摩擦時に生じる物体のひずみエネルギーがフェルミ面近傍のエネルギー準位の電子を励起し、物質間の移動を可能にしているのではないかと推測している。しかし、このような機構を考える場合、接触帯電だけではなく、ショットキー効果、ゼーバック効果など接触電位差と関係する他の物理現象も矛盾なく説明できなければならないであろう。

#### 4. 結論

絶縁体同士の摩擦帯電量及び接触帯電量を測定するために、真空吸着法と除電器を利用した。摩擦帯電量測定では、摩擦回数が多くなるにつれ、摩擦帯電量は収束する傾向が見られた。収束値の帯電符号は摩擦帯電列と一致した。接触帯電量測定では、得られた接触帯電量は測定感度よりも小さいものであり、除電状態のばらつきであると結論付けた。摩擦帯電列、摩擦帯電量及び接触帯電量の各測定結果から絶縁体同士の場合、接触させただけで電荷が一方から他方にエネルギー準位の差の分だけ電荷が移動する機構はないと考えられる。

#### 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 24700797 の助成を受けたものである。ここに謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) E. Perucca: Ein gründliches Experiment über die Kontakttheorie der Triboelektrizität. — Voltaeffekt erster Art und elektrische Doppelschichten beim Kontakt. *Z. Phys.*, **51** (1928) 268
- 2) H. Helmholtz: Studien über elektrische Grenzschichten. *Ann. Phys.*, **7** (1879) 337
- 3) W. R. Harper: The Volta effect as a cause of static electrification. *Proc. Roy. Soc. A.*, **205** (1951) 83
- 4) J. W. Peterson: Contact Charging between Nonconductors and Metal. *J. Appl. Phys.*, **25** (1954) 907
- 5) M. Owen: On frictional electricity. *Phil. Mag. Series 6*, **17**, (1909) 457-465
- 6) W. Morris-Jones: Frictional electricity on insulators and metals. *Phil. Mag.*, **29** (1915) 261-274
- 7) N.R. French: Measurements in Frictional Electricity. *Phys. Rev.*, **9** (1917) 151- 163
- 8) W.A. Macky: On Quantitative Measurements in Frictional Electricity. *Proc. Roy. Soc. A*, **119** (1928) 107-132
- 9) W. Kluge: Über die Erregung von Reibungselektrizität zwischen Metallen und Nichtleitern in Abhängigkeit vom Druck des umgebenden Gases sowie vom Entgasungszustande des Metalles. *Ann. Phys.*, **1** (1929) 1-39
- 10) N. Masui and Y. Murata: Electrification of Polymer Particles by Impact on a Metal Plate. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983) 1057
- 11) W. R. Harper: Contact electrification of semiconductors. *British J. Appl. Phys.*, **11** (1960) 324-331
- 12) T. Matsuyama and H. Yamamoto: Charge-relaxation process dominates contact charging of a particle in atmospheric condition: II. The general model. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30** (1997) 2170-2175
- 13) T. Matsuyama et al.: Impact charging experiments with single particles of hundred micrometre size. *Powder Technol.*, **135-136** (2003) 14-22
- 14) A.G. Bailey: The charging of insulator surfaces. *J. Electrostatics*, **51-52** (2001) 82-90
- 15) M.D. Hogue et al.: Insulator-insulator contact charging and its relationship to atmospheric pressure. *J. Electrostatics*, **61** (2004) 259-268
- 16) J. Frenkel: On the surface electric double-layer of solid and liquid bodies. *Phil. Mag.*, **33** (1917) 297- 322
- 17) 平井 学, 木村裕和: 絶縁体同士の接触帯電量の計測. 静電気学会春季講演会論文集, p.103, 静電気学会 (2014)
- 18) 平井 学, 木村裕和: 絶縁体同士の接触帯電量の計測 (第2報). 静電気学会春季講演会論文集, p.17, 静電気学会 (2015)
- 19) 平井 学: 身近な静電気現象と帯電性測定. 加工技術 =Textile processing technology, **52** (2017) 372
- 20) H.T. Baytekin et al.: The Mosaic of Surface Charge in Contact Electrification. *Science*, **333** (2011) 308
- 21) M. Sakaguchi et al.: Mechanoanions Produced by Mechanical Fracture of Bacterial Cellulose: Ionic Nature of Glycosidic Linkage and Electrostatic Charging. *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 9872
- 22) M. Sakaguchi et al.: The correlation between the ionic degree of covalent bond comprising polymer main chain and the ionic yield due to mechanical fracture. *Polymer*, **55** (2014) 1917
- 23) M. Sakaguchi et al.: Contact electrification of polymers due to electron transfer among mechano anions, mechano cations and mechano radicals. *J. Electrostatics*, **72** (2014) 412