

# 大気圧プラズマジェットを利用した イオン／電子照射による粉体層の荷電<sup>†</sup>

松坂 修二<sup>††</sup>・野口 敦史・北嶋 士郎・安田 正俊

京都大学大学院工学研究科 化学工学専攻, 郵便 615-8510 京都府京都市西京区京大西校

キーワード: 粉体層, 荷電, イオン, 電子, 大気圧プラズマジェット

大気圧プラズマジェットから生成される正イオンや電子を用いて, 粉体層内の粒子を荷電する実験を行った。ここでは, 1 SLM (標準状態 1 L/min) のヘリウムガスの供給によって有効荷電範囲を 0.01 m<sup>2</sup> に設定した。誘電性粉体層 (PTFE) の上層の粒子は数 s で平衡帯電に達したが, 下層の粒子は徐々に帯電し, 1 min で定常値に近づいた。電荷は粉体層内を 2 mm 程度の深さまで移動し, 上層より下層の粒子の方が平衡帯電量は大きくなることがわかった。また, 電気抵抗があまり高くない粒子 (マンガフェライト) を帯電させることは難しいが, 粉体層の下に誘電板を置くと, 粉体層の最下層の粒子を荷電できることもわかった。

## 緒 言

粒子は帯電すると静電気力によって壁に付着しやすくなり, 多層に積み重なって粉体層を形成するが (Adhiwidjaja *et al.*, 2000), 表面の電荷や粒子に働く静電気力を有効に利用すると, 帯電粒子の計測 (Masuda *et al.*, 1994; Matsusaka *et al.*, 2008) や粒子の位置制御 (Schein, 1999) に応用できる。帯電粒子を取り扱う場合, 電荷の制御は非常に重要であり, 一般には, 接触帯電によって表面間の電荷を移動させる方法あるいは自由空間中のイオンや電子を表面に付与する方法が用いられている。前者は, 接触表面の物性 (仕事関数) に依存するが (Matsusaka *et al.*, 2007), 外部電場を利用すると粒子帯電の制御は比較的容易である (Bunchatheeravate *et al.*, 2013; Matsusaka *et al.*, 2015; Mizutani *et al.*, 2015)。後者は, 仕事関数の影響は少ないと考えられるが, 気相中にイオンや電子を生成させて必要量の電荷を粒子に付与する技術が必要になる。大気圧プラズマジェットを用いると, 正イオンや電子を多量に生成することは可能であり (Schütze *et al.*, 1998; Massines *et al.*, 2012), 筆者らは, 粒子の電荷制御を目的とした単極荷電用大気圧プラズマジェット装置の基本構造, 任意の極性の電荷抽出法, および電荷を効率よく粒子に付与する方法を検討してきた (Matsusaka *et al.*, 2016)。本法により, 比較的少量の分散粒子の電荷を制御することは可能になったが, 粒子同士が重なった状態で構成される粉体層への荷電の有効性を把握しておく必要がある。

本研究では, 大気圧プラズマジェットによる粉体層内の電荷の蓄積状態を詳細に解析する。

## 1. 実験装置および方法

Figure 1 に, 実験装置の概略構成を示す。大気圧プラズマジェット装置の基本的な構造および有効なプラズマジェットの生成

条件は前報 (Matsusaka *et al.*, 2016) に記載したので, ここでは要点のみ記す。内径 6 mm, 外径 8 mm, 長さ 110 mm の円筒電極を内径 8 mm, 外径 10 mm の石英ガラス管に組み込み, プラズマジェットが大気中で水平に生成されるように配置した。円筒電極の終端と石英ガラス管の出口までの距離は 40 mm であり, 電極に印加する電圧は, ファンクションジェネレータ (NF 製 WF1974) の出力信号を高電圧アンプ (TREK 製 10/10B-HS) で増幅して使用した。大気圧プラズマジェットは, 周波数 6 kHz, 振幅 5 kV の正弦波交流電圧の印加によって生成できるが, 自由空間の電荷を正あるいは負に制御するため, +5 kV あるいは -5 kV の直流バイアス電圧を加えた。石英ガラス管内に供給するヘリウムガスは, マスフローコントローラー (HORIBA METRON 製 S48-32) で 1 SLM (標準状態 0 °C, 1 atm で 1 L/min) に設定した。

粉体は, 上面開口部が正方形 (50×50 mm<sup>2</sup>) の容器に均一に充填し, 粉体層の厚さを変えて実験した。石英ガラス管の中心軸から粉体層容器底面までの距離  $z$  は 40 mm であり, プラズマジェットの中心軸を  $x$  軸として, 粉体層上面の中心点が石英ガラス管の出口と一致する点を  $x=0$  とした (Fig. 1 参照)。また,  $x$  軸と

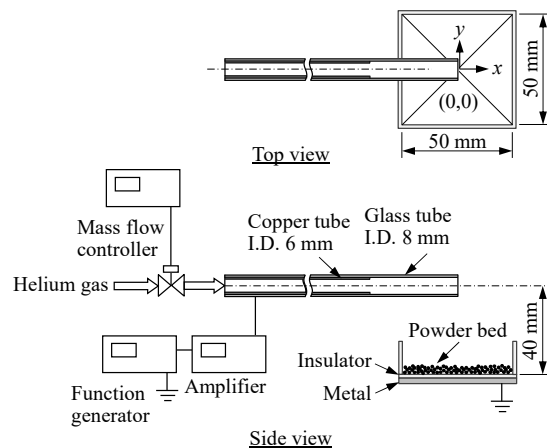


Fig. 1 Experimental setup for the electric charging of powder bed by atmospheric pressure plasma jet

<sup>†</sup> 0000 年 0 月 0 日

DOI:

<sup>††</sup> matsusaka@cheme.kyoto-u.ac.jp

Table 1 Properties of particles used

| Materials         | Shape     | $D_{p50}$ [ $\mu\text{m}$ ]* | $\sigma_g$ [-] | $D_{sv}$ [ $\mu\text{m}$ ]** | $\rho_p$ [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] | $\rho_v$ [ $\Omega \cdot \text{m}$ ] | $\rho_s$ [ $\Omega$ ] |
|-------------------|-----------|------------------------------|----------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| PTFE (aggregate)  | Irregular | 290                          | 1.4            | 385                          | 880                                 | $>10^{16}$                           | $>10^{16}$            |
| Manganese ferrite | Spherical | 79                           | 1.2            | 86                           | 4900                                | 7.6                                  | $3.3 \times 10^3$     |

\*  $D_{p50}$ : number median diameter

\*\*  $D_{sv}$ : Sauter diameter ( $= D_{p50} \exp(2.5 \ln^2 \sigma_g)$ )

直交する水平軸を  $y$  軸とした。大気圧プラズマジェットの大きさはヘリウムガスの流量に依存するが、粉体層上のプラズマ照射の有効範囲を把握するために、ヘリウムガスを所定の流量 (1 SLM) で供給し、容器を  $x=0-75$  mm,  $y=0-50$  mm の範囲で移動させて粒子の比電荷 (単位質量あたりの電荷) を測定した。

なお、粒子に蓄積した電荷が容器の壁を介して漏洩しないように、容器は誘電体 (厚さ 1 mm のアクリル板) で製作し、外部電場による外乱を防ぐために、接地した金属平板の上に容器を置いた。粉体層内に蓄積した電荷は、吸引式ファラデーケージ (IMP 製 IF-02) で粒子を捕集し、エレクトロメータ (ADC 製 8252) で測定した。

実験に使用した粉体は、フッ素樹脂 (PTFE)、マンガンフェライトの 2 種類である。PTFE は電気抵抗が非常に大きいことで知られているが、マンガンフェライトは PTFE に比べるとかなり小さい。Table 1 に、試料粒子の形状、個数基準中位径、幾何標準偏差、Sauter 径、粒子密度、体積抵抗率、表面抵抗率をまとめて示す。個数基準中位径は、試料毎に SEM 画像で 1000 個の粒子の円相当径を計測して求めた。粒子の比電荷から粒子表面電荷密度を換算するとき Sauter 径を使用した。粒子密度は液体ピクノメータ法で測定し、体積抵抗率と表面抵抗率は粉体層の充填状態に依存するので、一定の荷重 (5 MPa) を加えて測定した。

## 2. 実験結果および考察

### 2.1 プラズマ照射の有効範囲

Figure 2 に、各位置における PTFE 粉体層の比電荷をここで得られた最大値で割って無次元化した値を示す。粉体層の移動距離が、 $x$  方向および  $y$  方向に 25 mm の範囲では、比電荷はほぼ一定であるが、ノズルから距離が離れるにしたがって値は低下し、50 mm の距離では約 15% の低下がみられた。したがって、本実験条件における大気圧プラズマジェットの有効荷電範囲は 0.01 m<sup>2</sup> 程

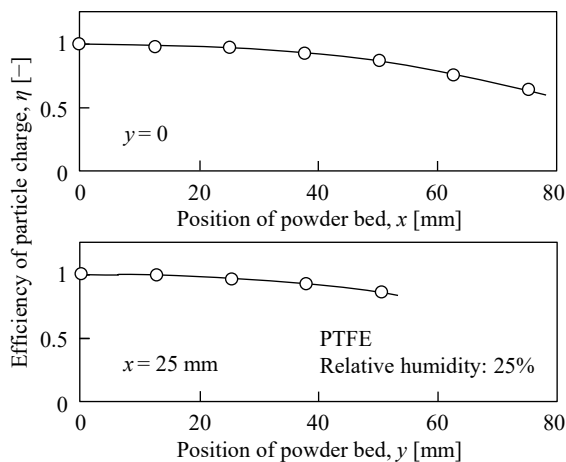


Fig. 2 Effective ranges for the electric charging of powder bed by atmospheric pressure plasma jet

度といえる。以降の実験は、プラズマ照射を有効に活用できる  $x = 25$  mm,  $y = 0$ , すなわち、粉体層の後端の midpoint をノズル出口と一致させた位置に設定した。

### 2.2 PTFE 粉体層の帯電現象

2 mm の厚さの粉体層を用い、吸引式ファラデーケージで粒子の比電荷を測定した。粉体層の表層から内部に向かって粒子を採取する場合、吸引サンプリングの手法がよく用いられる。本実験では内径 12 mm のノズルを用い、吸引速度を一定 (7.3 m/s) にし、採取する粒子と吸引ノズルとの距離  $h$  を変えて、ファラデーケージ内のフィルタで粒子を捕集した。粉体層の上層に位置する粒子は付着力が比較的弱く、 $h=3$  mm でも容易に吸引できるが、下層の粒子は付着力が強く、吸引ノズルの位置を採取する粒子の近傍 ( $h < 0.5$  mm) まで近づける必要があった。すなわち、上層と下層の粒子の付着状態は不連続であり、粉体層の容器の上下を逆にすると、上層の粒子は重力によって容易に落下したが、下層の粒子は落下しなかった。吸引サンプリング法と重力落下法による 2 層の分離率の差は 10% 以下であり、付着状態の不連続性を利用して 2 層に分離できるので、それぞれの粉体質量および比電荷を評価することにした。

Figure 3 に、-5 kV の直流バイアス電圧および正弦波交流電圧を印加し、プラズマジェットの照射時間を変化させて得られた上層の粒子、下層の粒子、および上層と下層を合わせた全粒子の比電荷の測定結果を示す。同図の右側縦軸には、粒子の表面電荷密度に換算した値も併記する。ここでは、負の直流バイアス電圧を加えており、自由空間には多量の電子が生成されるので、粉体層は負に帯電する。上層の粒子の電荷は数 s ではほぼ一定値 (平衡) に達し、照射時間の影響をあまり受けず、 $-18 \mu\text{C}/\text{kg}$  ( $-1.0 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ) で安定しているのに対し、下層の粒子の電荷は  $-42 \mu\text{C}/\text{kg}$  から  $-46 \mu\text{C}/\text{kg}$  ( $-2.4$  —  $-2.6 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ) まで、時間の経過とともに緩やかに電荷の絶対値が増加した。すなわち、上層と下層では粒子帯電の経時変化の傾向が異なり、下層の粒子が十分に電荷を獲得す

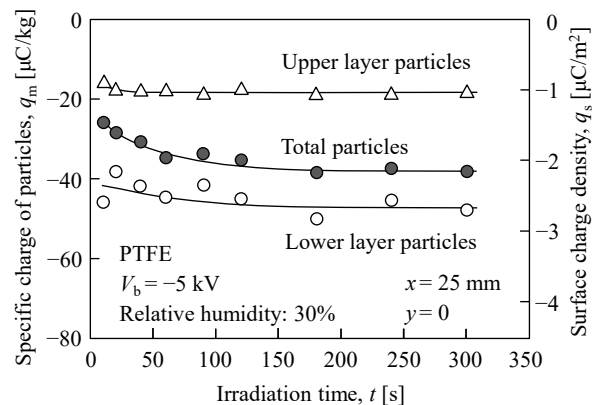


Fig. 3 Effect of the irradiation time of atmospheric pressure plasma jet on particle charging (PTFE)

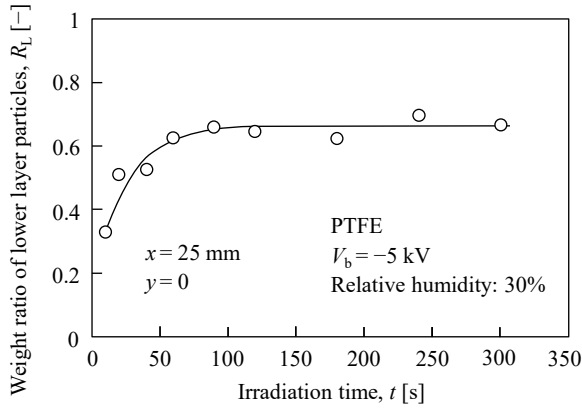


Fig. 4 Weight ratio of lower layer particles to total particles as a function of elapsed time (PTFE)

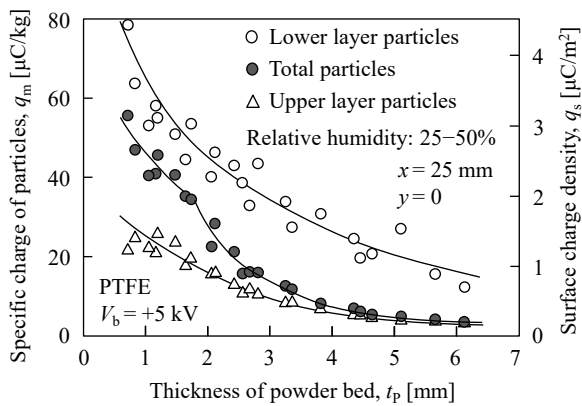


Fig. 5 Effect of powder bed thickness on particle charging (PTFE)

るには、1 min 程度を要することがわかった。ここで特徴的なことは、粉体層の上面に電荷が照射されたが、上層よりも下層の方が、粒子の帯電量（絶対値）が大きくなったことである。この結果と、下層の粒子の捕集には、ファラデーケージの吸引力を大きくしなければならなかったという結果を併せると、帯電量の違いが静電付着力の違いとして表れたと考えられる。

なお、上下両層を合わせた全粒子の帯電量は  $-25 \mu\text{C/kg}$  から  $-38 \mu\text{C/kg}$  ( $-1.4 \sim -2.1 \mu\text{C/m}^2$ ) まで変化した。これは各層の帯電量に加えて質量比にも依存するので、質量比の経時変化も解析する必要がある。

Figure 4 に、全粒子に対する下層の粒子の質量比の経時変化を示す。下層の粒子の質量比は時間とともに増加するが、1 min を超えると変化の割合は小さくなり、定常値 ( $R_L = 0.67$ ) に近づくことがわかった。Figure 3 の実験結果から、下層の粒子は上層の粒子より比電荷が大きいことはわかっているが、Figure 4 の実験結果と併せて考えると、1 min 程度、電荷が下層に向かって移動して蓄積したと考えられる。

なお、+5 kV の直流バイアス電圧を正弦波交流電圧に加えると粒子の帯電符号は正になるが、1 min 後の粒子の帯電量および全粒子に対する下層の粒子の質量比はほぼ一定（誤差 4% 以内）であることも確認した。

次に、プラズマジェット照射時間を 1 min とし、粒子の帯電が安定した状態で、粉体層の厚さを変えて帯電への影響を評価した。

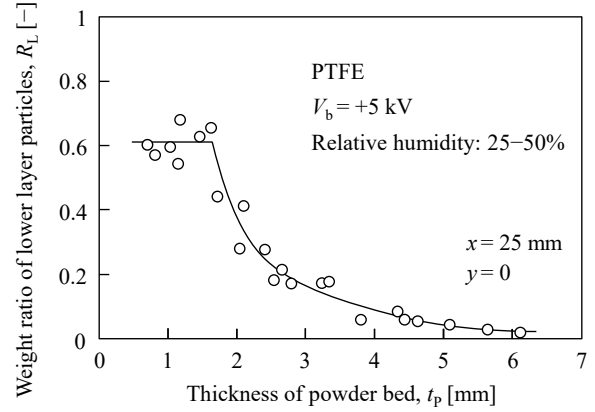


Fig. 6 Effect of powder bed thickness on the weight ratio of lower layer particles to total particles (PTFE)

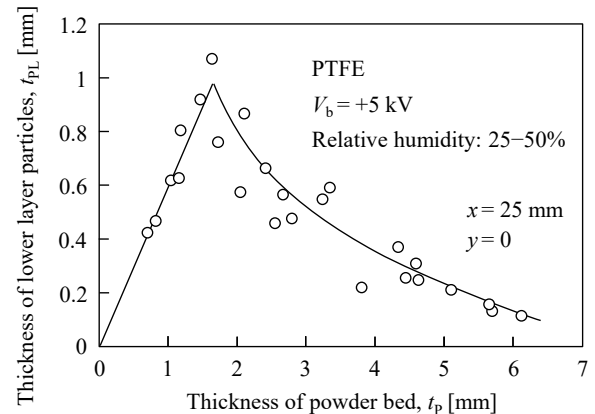


Fig. 7 Relationship between the thickness of lower layer particles and powder bed thickness (PTFE)

Figure 5 は、+5 kV の直流バイアス電圧および正弦波交流電圧を印加し、上層の粒子、下層の粒子、および上層と下層を合わせた全粒子の比電荷におよぼす粉体層の厚さの影響を示したものである。PTFE は他の物質に比べて有効仕事関数が大きく、負に帯電しやすい物質として知られているが、+5 kV の直流バイアス電圧を印加すると、両層を合わせた比電荷は  $+30 \mu\text{C/kg}$  であり、プラズマジェットを利用すると容易に正の電荷を付与できることがわかった。Figure 3 の結果と同様に、上層よりも下層の粒子の帯電量（絶対値）が大きいが、粉体層を厚くすると帯電量は減少しており、荷電効率も粉体層を厚くすると低下することがわかった。また、上下両層を合わせた全粒子の比電荷は、粉体層の厚さが 1.8 mm 程度を境に変化傾向が不連続であり、粉体層をさらに厚くすると上層の比電荷の値に漸近した。この結果は、粉体層を厚くすると下層の粒子の質量比が減少することを意味する。

Figure 6 は、下層の粒子の質量比におよぼす粉体層の厚さの影響を示したものである。下層の粒子の質量比は、粉体層の厚さが 1.8 mm まで約 0.6 であるが、さらに粉体層を厚くすると急激に低下しており、電荷が PTFE 粉体層の中を移動しにくくなったことを意味する。

Figure 7 は、下層の厚さと粉体層の厚さの関係を示したものである。粉体層の厚さが 1.8 mm までは、下層の厚さは一定の割合で増加したが、粉体層をさらに厚くすると急激に減少した。下層の厚さの最大値は約 1 mm であり、粉体層の厚さが 5 mm を超えると下層の平均厚さは粒子 1 層分 (290  $\mu\text{m}$ ) を下回った。

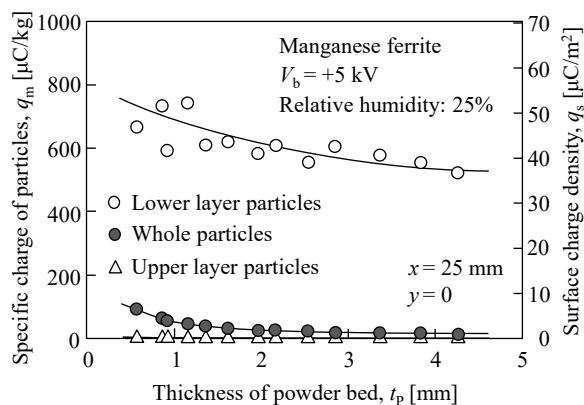


Fig. 8 Effect of powder bed thickness on particle charging (Manganese ferrite)

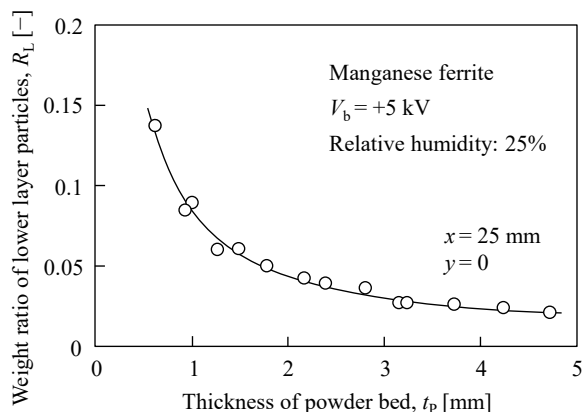


Fig. 9 Effect of powder bed thickness on the weight ratio of lower layer particles to total particles (Manganese ferrite)

§2.2 で得られた主な結果を以下にまとめる。上層および下層の粒子の電荷には、それぞれ平衡値が存在し、下層の粒子の方が帯電量（絶対値）は大きい。全粒子に対する下層の粒子の質量比にも平衡値が存在する。粉体層を厚くすると帯電量は減少し、全粒子に対する下層の粒子の質量比も低下する。以上の結果は、次のように考えるとうまく説明できる。すなわち、プラズマジェットにより生成した電荷が正あるいは負に偏っている場合、容器の下部に接地した金属板を置くと、自由空間および粉体層内に電場が形成されるので、粉体層の上部に達した電荷は電場に沿って下方に移動する。下方に移動した電荷は、初期の電場を低下させる方向に電場を形成するので、粉体層内の電場がゼロになると、電荷の移動は停止して平衡状態に達する。平衡状態に達するまでに移動可能な電荷の距離よりも粉体層を厚くすると、電荷は最下層に達することができなくなる。

### 2.3 マンガンフェライト粉体層の帯電現象

PTFE と比較して電気抵抗がかなり小さいマンガンフェライト（体積抵抗率： $\rho_v = 7.6 \Omega \cdot \text{m}$ ，表面抵抗率： $\rho_s = 3.3 \times 10^3 \Omega$ ）を使用し、粉体層の厚さを変更して粒子の比電荷を測定した。

Figure 8 に、+5 kV の直流バイアス電圧を正弦波交流電圧に加え、上層の粒子、下層の粒子、および上層と下層を合わせた全粒子の比電荷を測定した結果を示す。上層はほとんど帯電しなかったが、下層は 520 — 740  $\mu\text{C/kg}$ （36 — 52  $\mu\text{C/m}^2$ ）の範囲で帯電した。上下両層を合わせた全体の比電荷は上層の値に近いので、下層の質量比は非常に小さいことが示唆される。

Figure 9 に、マンガンフェライト粒子を用いた実験において、

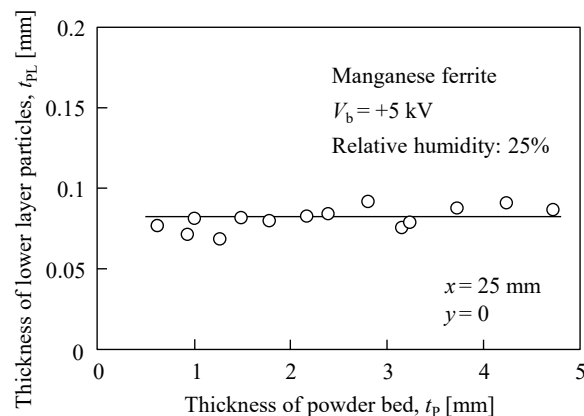


Fig. 10 Relationship between the thickness of lower layer particles and powder bed thickness (Manganese ferrite)

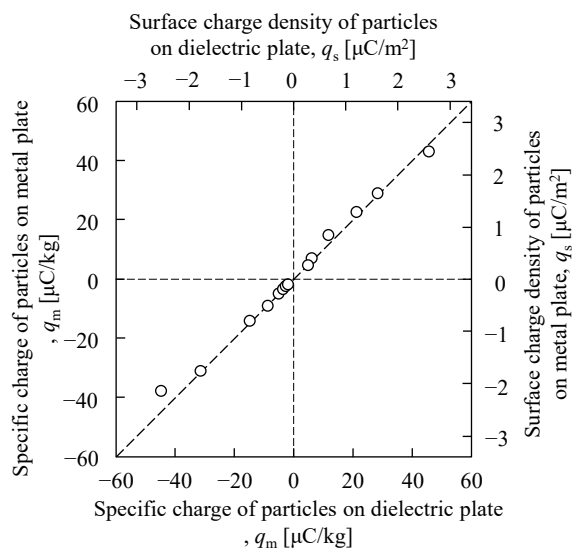


Fig. 11 Effect of plate material on particle charging (PTFE)

下層の粒子の質量比におよぼす粉体層の厚さの影響を示す。下層の粒子の質量比は、粉体層の厚さの増加にともなって 0.13 から 0.02 まで減少しており、これらの測定値は PTFE の結果（Figure 6 参照）と比較して非常に小さい。

Figure 10 は、下層の厚さと粉体層の厚さの関係を示したものであるが、下層の厚さは約 80  $\mu\text{m}$  で一定であり、この値は粒子 1 個の大きさに相当する。すなわち、粉体層の最下層の粒子は帯電するが、それ以外の粒子は、ほとんど帯電していない。

### 2.4 粉体層の帯電現象におよぼす材料の影響

粉体層容器の材質による影響を調べるために、マンガンフェライト粒子を入れる容器の材質を誘電体（アクリル，体積抵抗率  $\rho_v > 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ ）ではなく、電気伝導体（金属  $\rho_v < 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ ）に変更して接地すると、最下層の粒子が存在せず、すべての粒子が吸引式ファラデーケージで上層の粒子として捕集され、粒子の比電荷はほぼゼロ（1  $\mu\text{C/kg}$  以下）であった。すなわち、すべての電荷は系外に移動したことになる。

一方、PTFE 粒子を使用すると、容器の材質をアクリルから金属に変えても粒子は帯電した。Figure 11 は、容器の材質を電気伝導体に変えて得られた粒子の帯電量を縦軸に、容器の材質が誘電体の場合の粒子の帯電量を横軸にして両者の関係を示したものである。ここでは、粉体層の厚さを 1—8 mm の範囲で変更することによって、粒子の帯電量を変えて両者を比較した。同図より、

容器の材質を変化させても粉体層の厚さが同じであれば帯電量は変化しないことがわかった。これは、金属に比べて PTFE の電気抵抗が非常に大きいので（体積抵抗率： $\rho_v > 10^{16} \Omega \cdot \text{m}$ 、表面抵抗率： $\rho_s (\Omega) > 10^{16}$ ），容器の材質の影響が現れなかったためと考えられる。

以上の結果をまとめると、電気抵抗が小さい粒子（マンガnfフェライト）では、誘電板を用いることによって誘電板と接する粒子を荷電でき、電気抵抗の大きい粒子（PTFE）は、容器の材質の影響をほとんど受けることなく荷電できることがわかった。

## 結 言

大気圧プラズマジェットによる粉体層の荷電法を実験的に検討し、以下の結論が得られた。

- 1) 1 SLM のヘリウムガスの供給によって、大気圧プラズマジェットの粉体層有効荷電範囲を約  $0.01 \text{ m}^2$  に設定できた。
- 2) 誘電性粉体層（PTFE）を用いると、上層の粒子は数 s で平衡帯電に達したが、下層の粒子は定常値に近づくのに 1 min を要した。
- 3) 上層より下層の粒子の方が帯電量は大きくなった。これは、大気圧プラズマジェットが形成する電界によって、電荷は粉体層内を下方に移動したためと考えられる。ただし、誘電性粉体層内を電荷が移動する距離は 2 mm 程度であり、粉体層をさらに厚くすると帯電効率は低下した。
- 4) 電気抵抗があまり高くない粒子（マンガnfフェライト）を用いると、電荷は粉体層内を通過するので、粒子を帯電させることはできなかった。電荷が漏洩しないように粉体層の下に誘電板を置くと、粉体層の最下層の粒子には電荷が蓄積した。

【謝 辞】本研究は、JSPS 科研費 26289288 の助成を受けた。ここに記して謝意を表す。

## Literature Cited

- Adhiwidjaja, I., S. Matsusaka, S. Yabe and H. Masuda; “Simultaneous Phenomenon of Particle Deposition and Reentrainment in Charged Aerosol Flow: Effects of Particle Charge and External Electric Field on the Deposition Layer,” *Adv. Powder Technol.*, **11**, 221–233 (2000)
- Bunchatheeravate, P., J. Curtis, Y. Fujii and S. Matsusaka; “Prediction of Particle Charging in a Dilute Pneumatic Conveying System,” *AIChE J.*, **59**, 2308–2316 (2013)
- Massines, F., C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé and N. Gherardi; “Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition,” *Plasma Process. Polym.*, **9**, 1041–1073 (2012)
- Masuda, H., S. Matsusaka and S. Nagatani; “Measurements of Powder Flow Rate in Gas-Solids Pipe Flow Based on the Static Electrification of Particles,” *Adv. Powder Technol.*, **5**, 241–254 (1994)
- Matsusaka, S., M. Oki and H. Masuda; “Control of Electrostatic Charge on Particles by Impact Charging,” *Adv. Powder Technol.*, **18**, 229–244 (2007)
- Matsusaka, S., H. Fukuda, Y. Sakura, H. Masuda and M. Ghadiri; “Analysis of Pulsating Electric Signals Generated in Gas-Solids Pipe Flow,” *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 1353–1360 (2008)
- Matsusaka, S., D. Wei, M. Yasuda and S. Sasabe; “Adhesive Strength Distribution of Charged Particles on Metal Substrate in External Electric Field,” *Adv. Powder Technol.*, **26**, 149–155 (2015)
- Matsusaka, S., A. Noguchi, S. Kitajima and M. Yasuda; “Control of Electrostatic Charge on Particles by Atmospheric Pressure Plasma Jet,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **42**, 100–106 (2016)
- Mizutani, M., M. Yasuda and S. Matsusaka; “Advanced Characterization of Particles Triboelectrically Charged by a Two-Stage System with Vibrations and External Electric Fields,” *Adv. Powder Technol.*, **26**, 454–461 (2015)
- Schein, L. B.; “Recent Advances in Our Understanding of Toner Charging,” *J. Electrostat.*, **46**, 29–36 (1999)
- Schütze, A., J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn and R. F. Hicks; “The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**, 1685–1694 (1998)

# Electric Charging of Powder Bed by Ion and/or Electron Irradiation Using an Atmospheric Pressure Plasma Jet

Shuji MATSUSAKA, Atsushi NOGUCHI, Shiro KITAJIMA and Masatoshi YASUDA

Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8510, Japan

**Keywords:** Powder bed, Electric charging, Ion, Electron, Atmospheric Pressure Plasma Jet

Experiments were carried out on the electric charging of particles in a powder bed with positive ions and/or electrons, which were generated by an atmospheric pressure plasma jet. Here, the effective electric charging area was set to be approximately  $0.01 \text{ m}^2$  by supplying 1 SLM (standard liter per minute) of helium gas. The upper layer particles of a dielectric powder bed (PTFE) reached equilibrium charging after a few seconds, while the lower layer particles were gradually charged, and the particle charge approached the equilibrium value in 1 min. It was found that the charges migrated up to a depth of 2 mm in the powder bed, and the lower layer particles had larger equilibrium charges than the upper layer ones. In addition, it was found that charging is difficult for particles that do not have very high electrical resistivity (manganese ferrite). However, the lowest layer particles could be charged by placing a dielectric plate under the powder bed.