

## 第110回CIS研究所パートナー会議事録(一般様用)

開催日: 2021年7月25日(日)  
場所: CIS会議室 13時~16時 + ZOOM 利用  
講師: 竹内 学様  
テーマ: 粒子分散系の誘電率

本日の第110回 CISパートナー会はCIS事務所とZOOMでのOnline 会議です。  
ホストシステムは、久米様のPC上にZOOMに接続で進めました。



テレビ会議風景

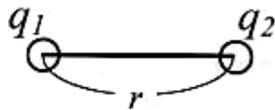


1) 粒子分散系の誘電率

誘電率とは、あまりポピュラーでなく特に学生にはなじみがあまりないようで、何のことかわかりにくい。例えば抵抗率が高いというと電流がながれにくい性質である事は良く知られている。一方、誘電率はそれが大きいとき何がどうなるのかわかりにくい傾向がある。

今回は、誘電率の概念と、誘電率の異なる複数の物質が混合する場合の振る舞いを説明します。

1-1) 誘電率の概念



上図のように、距離 \$r\$ 離れた二点に点電荷 \$q\_1\$、\$q\_2\$ がある場合、この2点間に働く力は次のようになる。

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{真空中}$$

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2} \quad \text{誘電体中}$$

帯電粒子間に働く力(クーロン力)

真空中でのクーロンの式が、物質の中ではどう変わってくるかを関係付けるものとして比誘電率が定められている。

誘電率とは

クーロンの法則

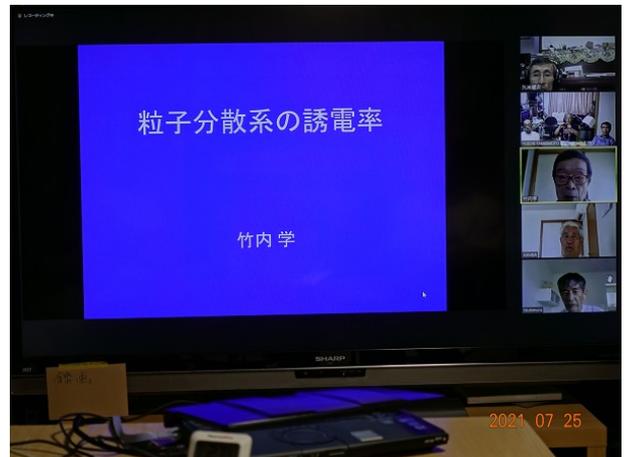
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \quad (\text{真空中})$$

$\epsilon_0$ : 真空の誘電率 ( $\approx 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ )

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \quad (\text{物質中})$$

$\epsilon$ : 物質の誘電率(異方性物質ではテンソル)

$\epsilon_r$ : (物質の)比誘電率(→誘電率)



誘電率 = permittivity

dielectric constant ( dia(= apart) → di- )

真空の誘電率 = permittivity of free space

dielectric constant of a vacuum

(物質の)誘電率 = permittivity (of a material)

dielectric constant (of a material)

比誘電率 = dielectric constant (relative permittivity)

relative dielectric constant

permittivity : 電束 ( flux ) の通りやすさ

透磁率 = (magnetic) permeability



1-2) 比誘電率の違いを現象論的に理解を進める。

- 例1) 軟質塩化ビニールの比誘電率は 3.2~3.6 と幅が有る、これは軟質塩化ビニールの分子量とその分布に幅が有ること、添加物の種類、量の違いが有ることなどによる。
- 例2) チタン酸バリウム(チタン酸バリウム)の比誘電率は ~5000 と例外的に非常に大きく、この特徴がコンデンサーへの適用など大きな用途が有る。
- 例3) 水の比誘電率は 80.36と真空中の誘電率の約80倍も大きい。

従って、水中でその力Fを測ると約1/80になる。

なぜ、力が1/80になるかをわかりやすく説明してみる。

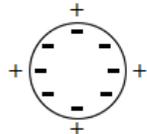
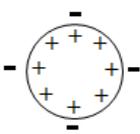
実際のモデルでは下図のように点電荷でなく、球状に+の電荷と-の電荷が一様に分布し距離 r 離れている場合(電荷が一様に分布するとき、離れたところから見ると、点電荷と同じ力が働く)



$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \text{ の力が働く。}$$

真空中

次に、同じ系が水の中にある場合、水は基本的には絶縁体でわずかであるが水が解離した状態になっており解離したイオン、正のH<sup>+</sup> の電荷と負のOH<sup>-</sup> の電荷が移動できる。したがって、解離して存在する H<sup>+</sup> OH<sup>-</sup> は下図のように移動して球状に付着する。したがって、球状の正電荷は負のOH<sup>-</sup> で一部キャンセルされ、球の負電荷も同様のメカニズムでキャンセルされるのでトータルの電荷は減少することになる。このような現象で、水の中では力は1/80になる。



+ H<sup>+</sup>  
- OH<sup>-</sup>

物質中 (例えば水)

(まとめ: 誘電体中では電荷に働く力は1/比誘電率と小さくなる)

気体中でも同様の事象がこるものの、物質と比べると密度が小さい(スカスカ)のため、真空中と比べてクーロン力には大きな変化はない(即ち、比誘電率は1に近い)。 Ex. 酸素 1.0005326、窒素 1.0005882 ……

1-3) 誘電率の影響を考える:

誘電体中のクーロン力には先に示したように比誘電率が関係するのでいろんな現象に効いてくる。

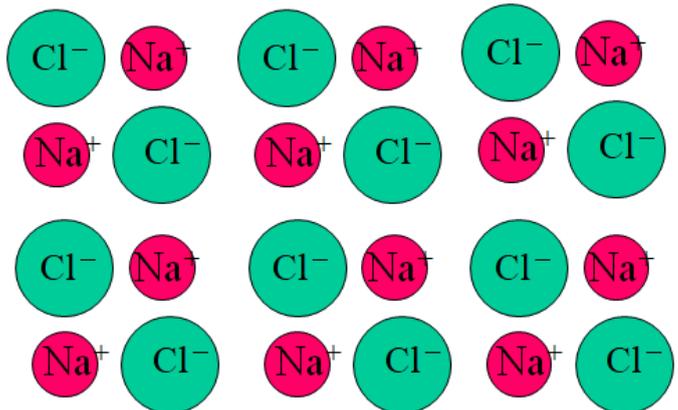
食塩の例:

塩素Clは電子を取り込みやすい性質があり、Naは電子放出しやすい性質がある。

NaClの場合、NaからClの方へ電子が移動する。この結果、もともとのClは+/-=0 であったものが、負の電荷が多くなり、Naは電子を失い+になる。その結果Na<sup>+</sup> とCl<sup>-</sup> が引っ張りあい結合する。そして塊(イオン結晶)形成される。

一方水の中では、水の比誘電率は80なので、Na<sup>+</sup> とCl<sup>-</sup> が各々引っ張り合っていた力が1/80に小さくなる。引っ張りあっていないこととほぼ同じ状態になってしまい、結果的にNaとClはバラバラになる。以上が、水の中に塩が溶ける現象になる。

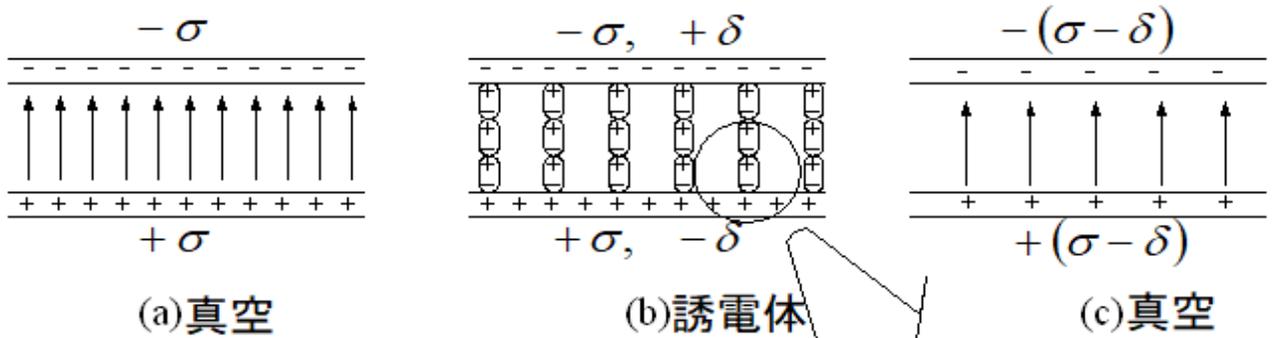
NaCl(食塩)の結晶



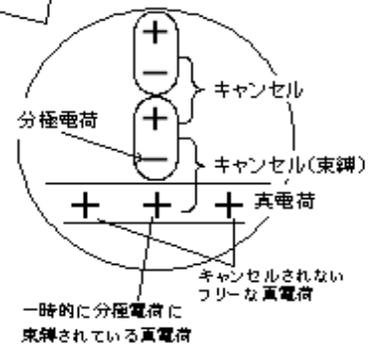
誘電率が効いている:

水はイオン性の物質をよく溶かす特徴がある。  
 人間の体の中でも同じで、血液がヒトの体の中全体に養分を配分する。  
 これは、血液はほとんどが水分であり、多くの養分を溶かし分解するので体の隅々まで流れ運ぶことができる。  
 以上の理由により、人間は水分があるから栄養を体の隅々まで行き渡らせることができ生きている。  
 誘電率が効いている。

上の説明の中で、誘電体の中で+の電荷と-の電荷の引力が低下する要因で、+の電荷の周囲には-の電荷が集まってきて、-の電荷の周りには+の電荷が集まるとした。この集まってくるメカニズムは誘電体の場合大別して4つのケースが考えられる。



分極電荷がにじみ出る



平行平板電極間の電界

誘電体が分極する4つのケース:

- 1) 電子分極            電子雲の偏り
- 2) イオン分極        正・負のイオン
- 3) 方位分極        双極子の配向分極
- 4) 空間電荷分布(界面分極) 自由に動ける電荷の偏り    低周波 $\gamma$

観測される周波数領域

- 紫外線
- 赤外線
- マイクロ波

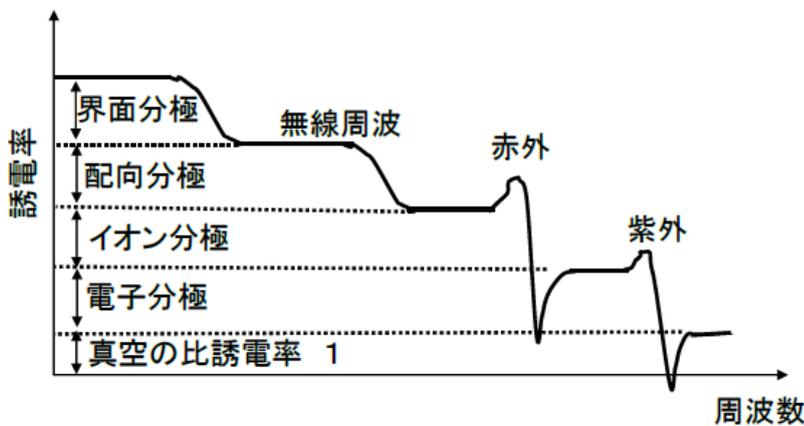


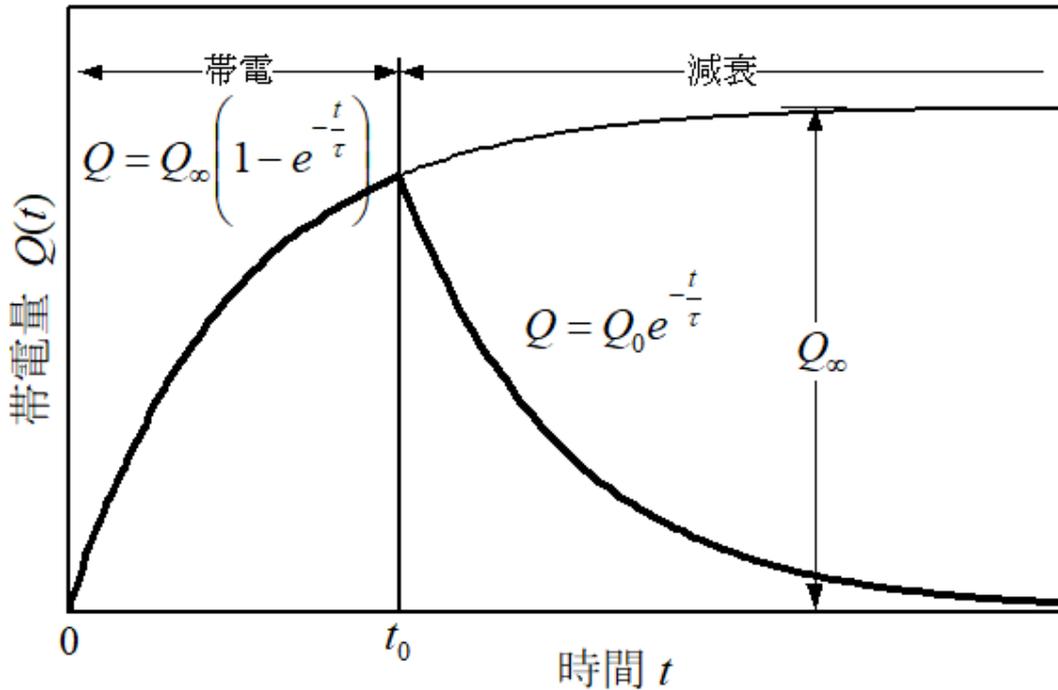
図 1・7 誘電体の誘電率の周波数依存性

出典: 電子情報通信学会「知識ベース」 © 電子情報通信学会 2013  
 電子情報通信学会『知識の森』(<http://www.ieice-hbkb.org/>)

1-4) 誘電率が効いてくる現象:

帯電を経験する一つとして、セルロイドの下敷きをわきの下でこすって帯電させる…。帯電量は下記のように立ち上がり、帯電した電荷は固有の割合で逃げてゆき無限時間後には一定になる。

# 帯電



帯電量の時間変化

竹内学:日本画像学会誌、45(2006)283-298

この場合、帯電量の時間変化の式は次のようになる。

帯電

$$Q(t) = Q_{\infty} \{1 - \exp(-t/\tau)\}$$

$Q(t)$ : 時刻  $t$  における帯電量

$Q_{\infty} = b\tau$  : 飽和帯電量 ( $t = \infty$ )

$b$ : 帯電速度 (電荷の発生速度)

$t$ : 帯電立ち上がりの時定数

$$\tau = \epsilon \rho \quad \epsilon: \text{誘電率}$$

$\rho$ : 抵抗率

$$\frac{dQ}{dt} = \beta - \frac{Q}{\tau}$$

放電 (電荷減衰)

$$Q(t) = Q_0 \exp(-t/\tau)$$

$Q_0$ : 初期電荷量

$\tau$ : 電荷減衰の時定数      誘電率  $\times$  抵抗率

$$dQ = \left(\beta - \frac{Q}{\tau}\right) dt$$

プチ説明: 立ち上がりが遅い場合 (時間が長くなる)  $\rightarrow$  誘電率の大きさにかわる

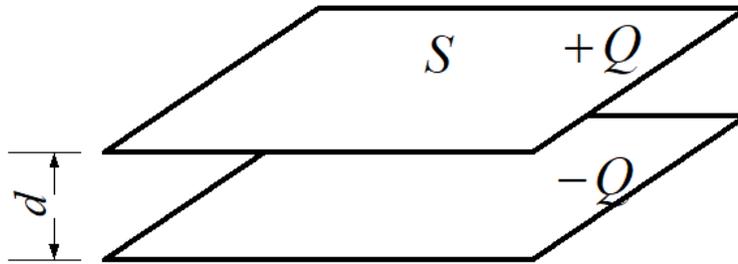
1-5) 誘電率が効いてくる例(その2):

静電容量

コンデンサにできるだけ多くの電荷を蓄えたい場合(一定の電圧の下で)、電極間に比誘電率の高い物質を入れることで実現できる。同じ大きさ、下図の場合は同じ面積のコンデンサで比誘電率倍大きな電荷を蓄えることができる。

静電容量

平行平板キャパシタ



$$C = \frac{Q}{V}$$

$$C_0 = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 S}{d}$$

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon S}{V} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{V}$$

$$\frac{C}{C_0} = \epsilon_r \quad \text{キャパシタの静電容量}$$

$$V = \frac{Q}{C} \quad \text{感光体の表面電位}$$

竹内学:日本画像学会誌、45(2006)194-203

実際の応用例:

チタン酸バリウムを使用したチタコンは低電圧で大容量のコンデンサである。  
水を使った電界コンデンサはさらに大容量の電荷を蓄積できる。

横道

スーパーキャパシタ と 二次電池の比較

	コンデンサ スーパーキャパシタ	コンデンサ アルミ電解コンデンサ	二次電池 NiCd電池	二次電池 リチウム二次電池
バックアップ能力	○	△	◎	◎
公害性	-	-	Cd使用	-
使用温度範囲	-40~85 °C (FR, FT)	-55~105 °C	-20~60 °C	-20~50 °C
充電時間	数秒	数秒	数時間	数時間
充放電回数	無制限(注1)	無制限(注1)	500回程度	500~1000回程度
充放電時の制限	なし	なし	あり	あり
フローソルダリング	可能	可能	不可	不可
自動実装対応	可能(FC, FMシリーズ)	可能	不可	不可
安全性	ガス放出(注2)	発熱、破裂	液漏れ、破裂	液漏れ、発火、破裂

注1) アルミ電解コンデンサおよびスーパーキャパシタには有限の寿命があります。しかし、適切な条件でご使用していただきますと、これらを組み込まれたセットの設計された寿命時間内は、十分に動作する性能をもっています。

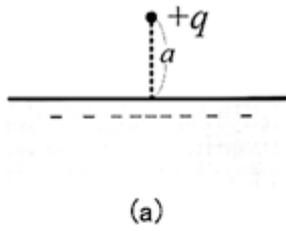
(注2) 電解液(希硫酸)中の水分が水蒸気となり、ガスとして徐々にリークしますので危険はありません。ただし急激に最大使用電圧を越えるような異常電圧を印加した場合などは液漏れ、爆発に至る場合があります。

出典: TOKIN [電気二重層コンデンサ スーパーキャパシタ]

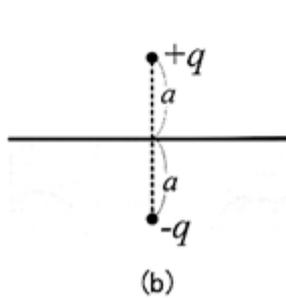
<https://www.tokin.com/products/cap/sucap/edlc-guide/>

用途: コンデンサは繰り返し制限なしは長時間使用に適する。二次電池は交換が必要だが、大容量に適する。

1-6) 誘電率が効いてくる例(その3): 出典: 竹内 学:日本画像学会誌、45 (2006) 370-380  
 まず導体の平面での理解:



(a) 導体表面に誘起される電荷: 導体から距離aのところにある点電荷 +qがあるとき、プレートにはもともと電荷がないとき、逆符号の電荷が誘起される。この場合、誘導電荷は、ちょうど反対側に逆極性の電荷(図では負電荷)が同じ距離にあるとしてよい。これを映像電荷と呼ぶ。



$$Q(x) = \frac{aq}{2\pi(a^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}}$$

(b) 映像電荷

次に誘電体での理解:

真空中  $F = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0(2a)^2}$

誘電体中  $F = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0(2a)^2} \left( \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{\epsilon_0 + \epsilon} \right)$

大気中では引力、誘電率 > ε の液体中では斥力

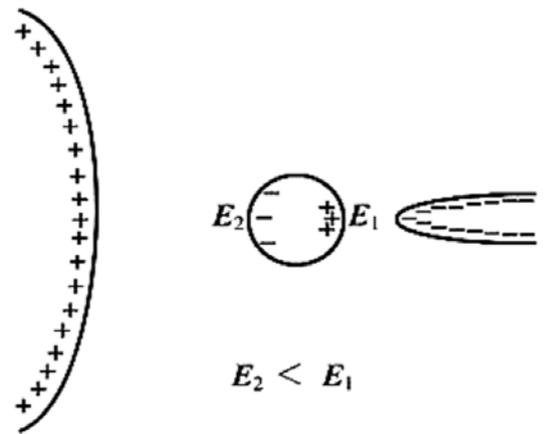
1-7) グレーディエント力

誘電体の球がある。  
 帯電していない誘電体が電界の勾配の大きい領域にある場合、分極により大きい電界E1のほうへ力を受ける。右図の場合、球状の誘電体はより大きな電界の方向、即ち右側へ力を受ける。

•誘電率の大きいほうが大きな力を受ける。

電界が大きくなる方向に作用する。  
 → グレーディエント力という。  
 クーロン力よりかなり弱い。

•金属の場合も同様の現象が生じる。



グレーディエント力

グレーディエント力の大きさ:  
 グレーディエントカー分極力 I:

$$F = 2\pi\epsilon_0 \frac{\epsilon_r - 2}{\epsilon_r + 2} a^3 \text{ grad } E^2$$

$E^2$  の大きくなる方向に作用      クーロン力よりかなり弱い  
 粒子の大きさの半径の3乗に比例する      粒子が大きいほど力は大きい。

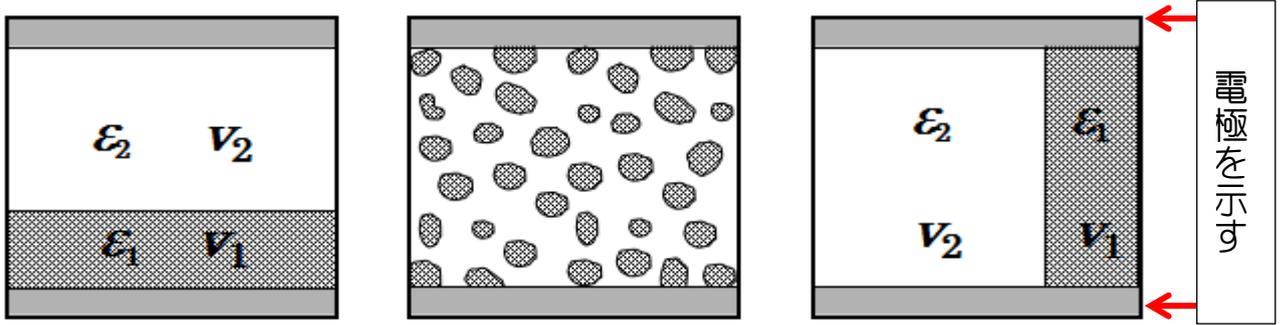
よこみち:

静電気効果のあるマスクの話がある。はたしてコロナウイルスはマスクにつくか？ コロナウイルスが帯電しているということではなく、コロナウイルスは水滴の中に存在していると。静電気効果のあるマスクは部分的に+に帯電している部分と、-に帯電している部分が存在し、グーディエント力でコロナウイルスは水滴と共に補足される。

1-8) 粒子分散系の誘電率

2種類の誘電体がまざって存在するとき、例えばチタン酸バリウムと水の場合を考える。

の場合、2つのコンデンサの直列接続と同じで、(c)の場合は、並列接続と同じである。これらの場合は分散しているとは言わないが、幾何学的な配置、大きさがわかっている場合計算ができる。しかし、(b)のように分散している場合は、(a) (c)の間の値を取ることはわかるが、どの値になるかは正確にはわからない。な配置、大きさがわかっている場合計算ができる。



(a)

(b)

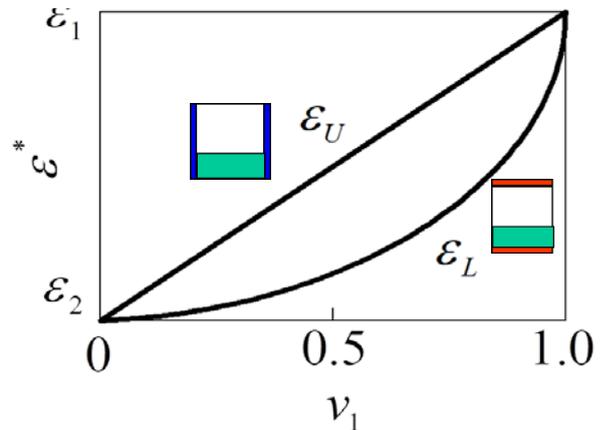
(c)

出典: 1973 粒子分散系誘電率の理論 (2000) 174-180

$$\epsilon^* = v_1 \epsilon_1 + v_2 \epsilon_2 \quad \text{Wienerの上界} \quad (c)$$

$$\epsilon^* = \frac{1}{\frac{v_1}{\epsilon_1} + \frac{v_2}{\epsilon_2}} \quad \text{Wienerの下界} \quad (a)$$

Where v は体積率



Wienerの上界、下界

測定器として用いるための経験的や理論的な混合法則が提案されている。

経験的な混合法則

経験的な混合法則(つづき)

Wienerの一般式 ( $u \geq 0$ )

希薄分散系 ( $v_1 < 0.01 \sim 0.02$ )

$$\frac{1}{\epsilon^* + u} = \frac{v_1}{\epsilon_1 + u} + \frac{v_2}{\epsilon_2 + u}$$

$$\epsilon^* = \epsilon_2 (1 + a v_1)$$

a:  $\epsilon_1, \epsilon_2$ 、粒子形状により決まる定数

Lichteneckerの対数式

Maxwellの式 (球形粒子の希薄分散系)

$$\log \epsilon^* = v_1 \log \epsilon_1 + v_2 \log \epsilon_2$$

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_2}{\epsilon^* + 2\epsilon_2} = v_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}$$

Lichtenecker-Rotherのべき式

Maxwell-Wagnerの理論 (球形粒子の希薄分散系)

$$\epsilon^{*k} = v_1 \epsilon_1^k + v_2 \epsilon_2^k$$

$$\frac{\epsilon^*}{\epsilon_2} = \frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2(\epsilon_1 - \epsilon_2)v_1}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 - (\epsilon_1 - \epsilon_2)v_1} \cong 1 + \frac{3(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} v_1$$

(続き)

## 粒子間相互作用を考慮した分散系

Bruggemanの式(球形粒子分散系)

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_2}{3\varepsilon^*} = v_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon^*}$$

$$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon^*}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} = (1 - v_1) \left( \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_2} \right)^{1/3}$$

(Maxwellの式に対応)

実用現場では、Wienerの上界、下界で大きく数値が異なる、即ち幅が大きすぎて実用化しにくいいため、その後の研究で(今から40年程前)にHashin-Strikmanの限界式が提案された。

### Hashin-Strikmanの限界式

$$\varepsilon_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} + \frac{v_1}{3\varepsilon_1}} \leq \varepsilon^* \leq \varepsilon_2 + \frac{v_1}{\frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} + \frac{v_2}{3\varepsilon_2}}$$

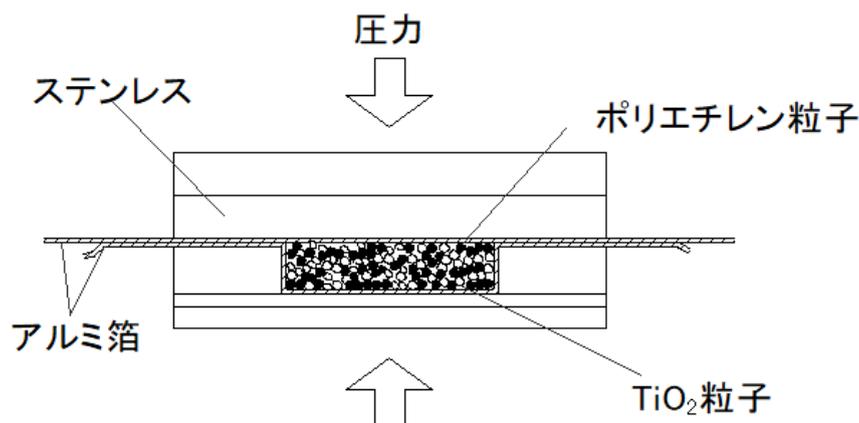
$$\varepsilon_2 \geq \varepsilon_1$$

実験事実: 上下に分布すると見かけの誘電率は小さくなる、左右の場合は見かけの誘電率は大きくなる。

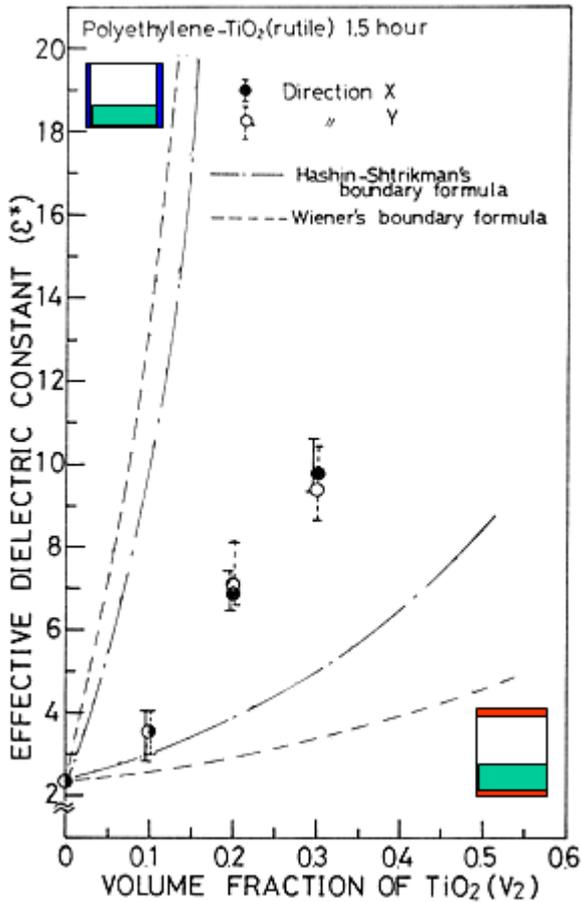
#### 1-8) 実験例:

実際の実験例を示す。ホットプレス(TiO<sub>2</sub>-ポリエチレン)

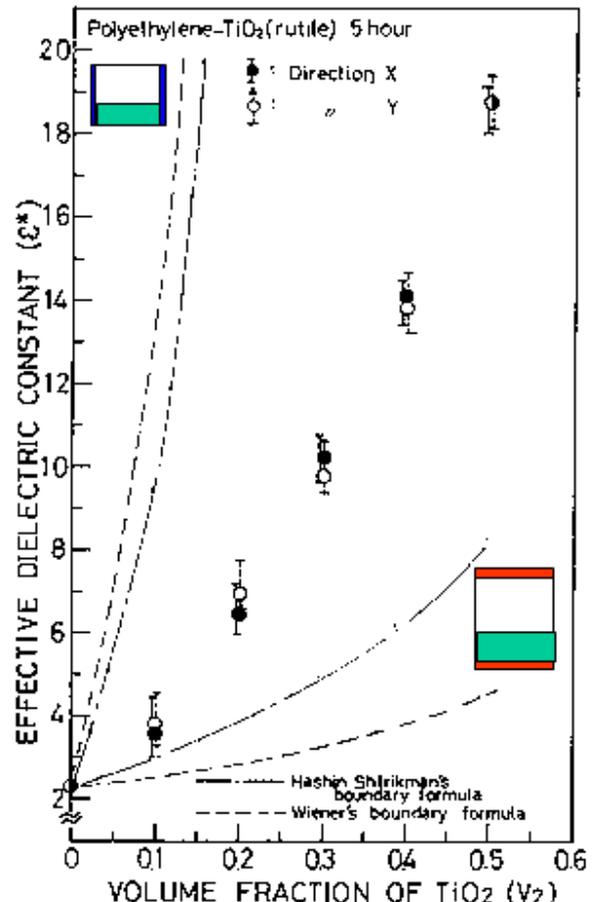
実験に用いたポリエチレン粒子の誘電率は~1、TiO<sub>2</sub>粒子は~80である。この2種類の粒子を混合しホットプレスして、誘電率を計測した。ホットプレス(TiO<sub>2</sub>-ポリエチレン)



ホットプレスすることにより、ポリエチレンは熔融し TiO<sub>2</sub> 粒子はポリエチレンのマトリクスの中に分散したような形状が得られる。すなわち図の(b)の状態が得られる。この状態で長時間(10時間程度)放置するとTiO<sub>2</sub> 粒子はポリエチレンより重いので下方方向に沈降する。その結果TiO<sub>2</sub> 粒子が上下に分布する。一方、これを90度回転して立てた状態で沈降させるとTiO<sub>2</sub> 粒子が左右に分布する。このようにして(aに近い),(b),(cに近い)の各サンプルを得た。



TiO<sub>2</sub>(rutile)-ポリエチレン系の実効誘電率 ε\*  
1.5時間



TiO<sub>2</sub>(rutile)-ポリエチレン系の実効誘電率 ε\*  
5時間

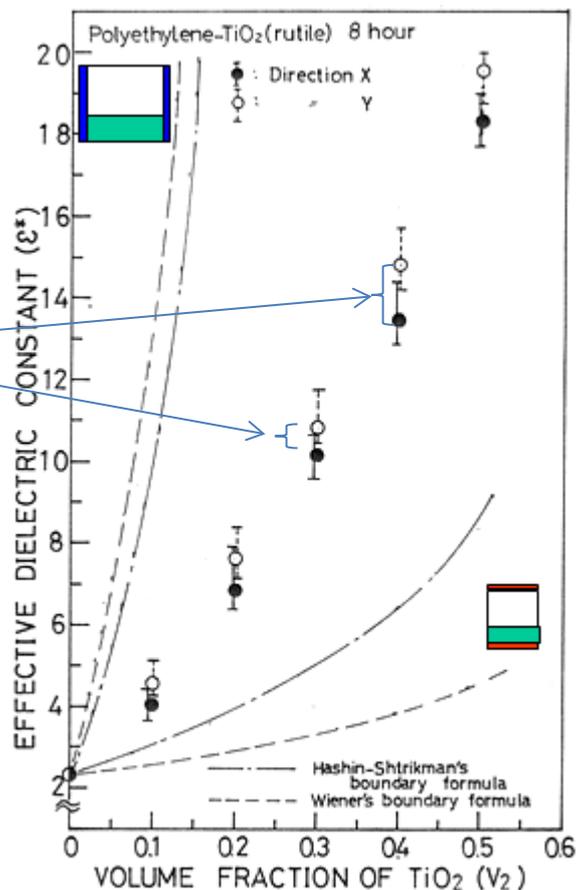
溶かし始めて1.5時間経過すると(上図 左)  
破線はWienerの上界、下界そして  
一点鎖線はHashin-Shtrikmanの限界式  
実験結果は、これらの中間の値を取ることが分かる。  
この時間範囲では沈降の効果は顕著でなく、誤差の範囲である。

8時間経過時、(上図右) TiO<sub>2</sub>の多くの粒子が沈降する。  
→ TiO<sub>2</sub>(rutile)-ポリエチレン系の実効誘電率 ε\*  
8時間経過で差が認められる

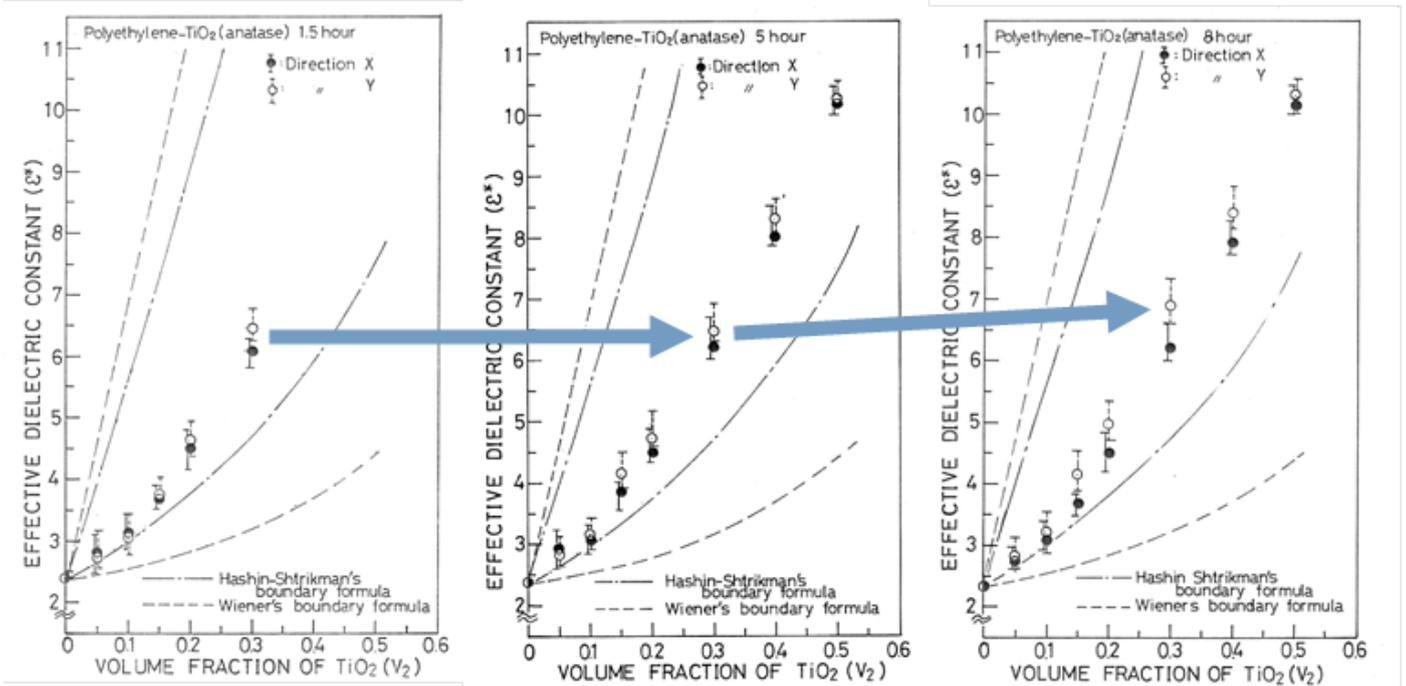
白丸は左右に沈降させたときで少し大きくなる、  
→ (c)に近づいたことになる。

黒丸は上下に沈降させたときで少し小さくなる。  
→ (a)に近づいたことになる。

\* TiO<sub>2</sub>の体積分率が同一でも、沈降で分布に偏りがある場合実効誘電率は変化することを確認できる



別のまとめ方:



TiO<sub>2</sub>(rutile)-ポリエチレン系の実効誘電率 $\epsilon^*$

(8h:差が認められる)

実験値は時間とともにX方向 とY方向の実効誘電率 $\epsilon^*$  の差が広がっている。

放置時間とともにTiO<sub>2</sub>沈み込む効果が実験的に観察され、実効誘電率 $\epsilon^*$  は両バウンダリーの間にあることが検証された。

1-9) よりリアルな実験の試み:

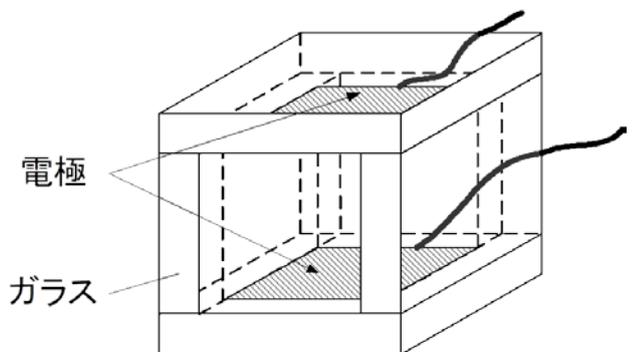
上下に電極を持つガラスの容器での実験:

誘電率測定セル(Cu粒子-グリセリン)で、上下で誘電率を測定する。

(a)のケース実験は下図の状態で行い、(c)の場合はセルを90度回転させて実験することとした。

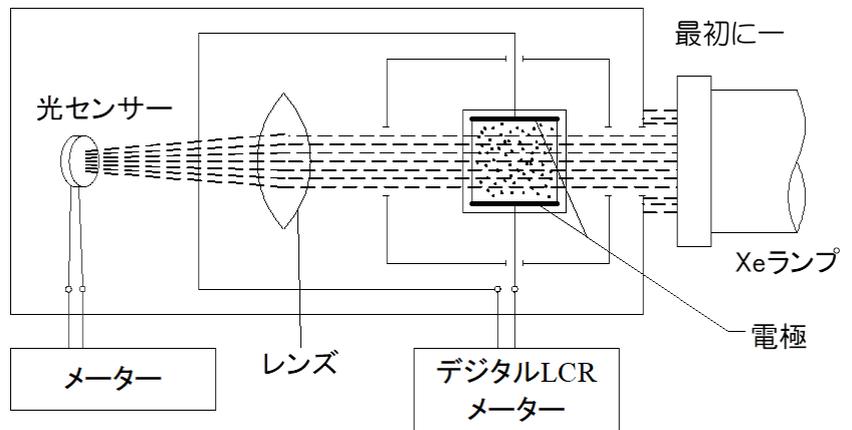
実験では、Cu粒子の沈降速度が速いと誘電率の測定が難しいことから、粒子が適度な速さで沈降する系を模索し、Cu粒子-グリセリンを粒子と液体として選択した。

銅はそれ自身で有れば誘電体とは考えられないが、粒子で液体に分散した系では誘電体として扱うことができる。



実験は、初めにグリセリンの中に銅の粒子を様に分散させ、誘電率を測定、その後時間経過にともなう誘電率の時間変化を測定する。

Cu粒子が下方向へ沈降すると全体の誘電率は小さくなる。ガラス容器を90度回転させて沈降させると時間経過に伴って誘電率は大きくなる。



\*実験に先立ち、粒子の分散状態を測定した。具体的には上の図に示したようにグリセリンマトリックスにCu粒子が分布するガラス容器の光の透過率を測定した。すなわち、初めに示した図の(b)のように粒子が全体に分布しているときは光の透過率が小さく、同図(a)のように粒子が下方に沈降すると透過率が大きくなる。逆に言えば、ガラス容器の光の透過率を測定することで、粒子の分布状態に関するある種の情報を得ることができる。

微粒子が系にほんの少し分散しているような、濃度が薄いときは実効誘電率はほぼ1次曲線になる。

また、粒子が多い状況、即ち濃度が濃いときには、逆にグリセリンに関してほぼ1次曲線になる。

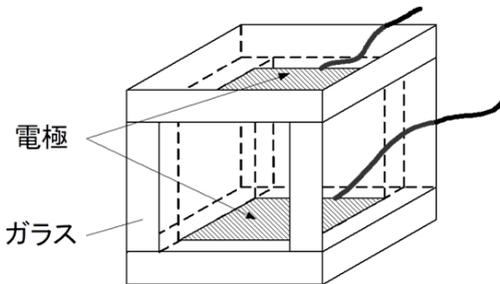
実効誘電率の測定結果は実験値は右の図のように、Wienerの上界、下界の範囲内にあり、さらに、Hashin-Shtrikmanの限界式(実線)の範囲内になることが確認できた

(ref.)

Hashin, Z. and Shtrikman S.: A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials, J. Mech. Phys. Solids, Vol. 11, pp. 127-140, 1963

実験:

粒子分散系の誘電率を図のセルを用いて測定した。



上述のように、実験に用いた銅はそれ自身であれば誘電体とは考えられないが、粒子として液体に分散した系では誘電体として扱うことができる

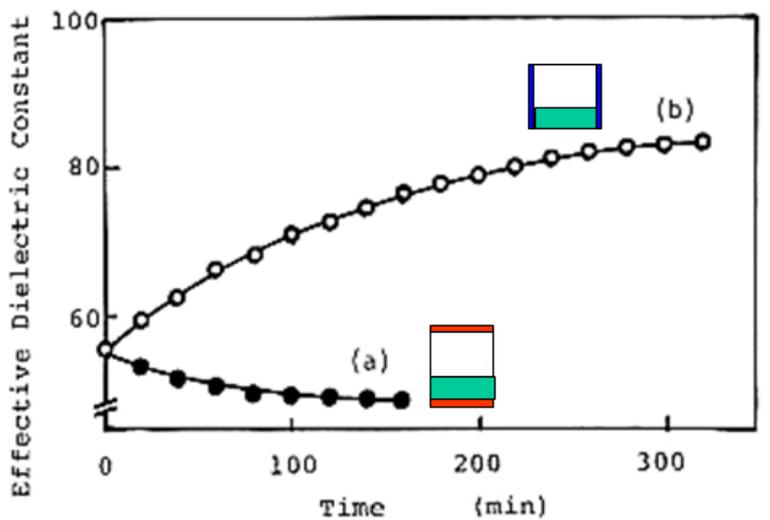
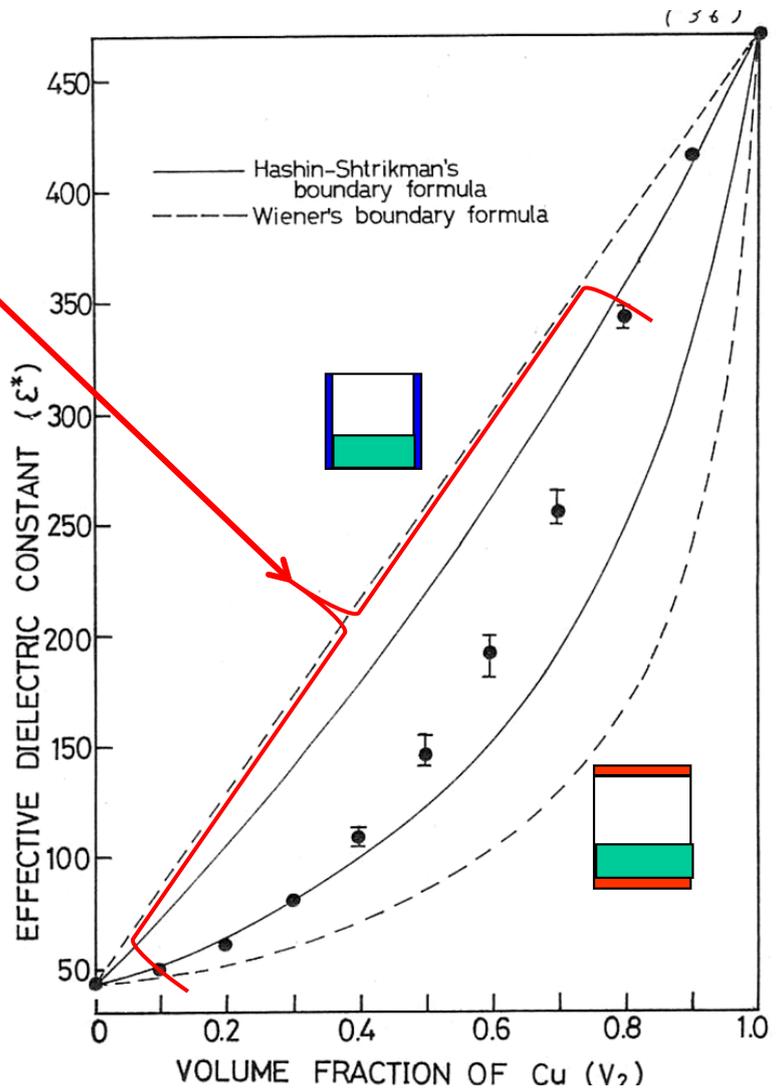
結果:

右のグラフのように、実効誘電率を測定する。(b)のように均一に分散しているときは、近似式がいくつか提案されているが、時間経過で沈降が進み(a)または(c)の状態になるとき

a:電極を上下配列で測定した場合、グラフ(a)のように時間経過とともに小さくなる。

b:電極を左右配列で測定した場合、グラフ(b)のように時間経過とともに大きくなる。

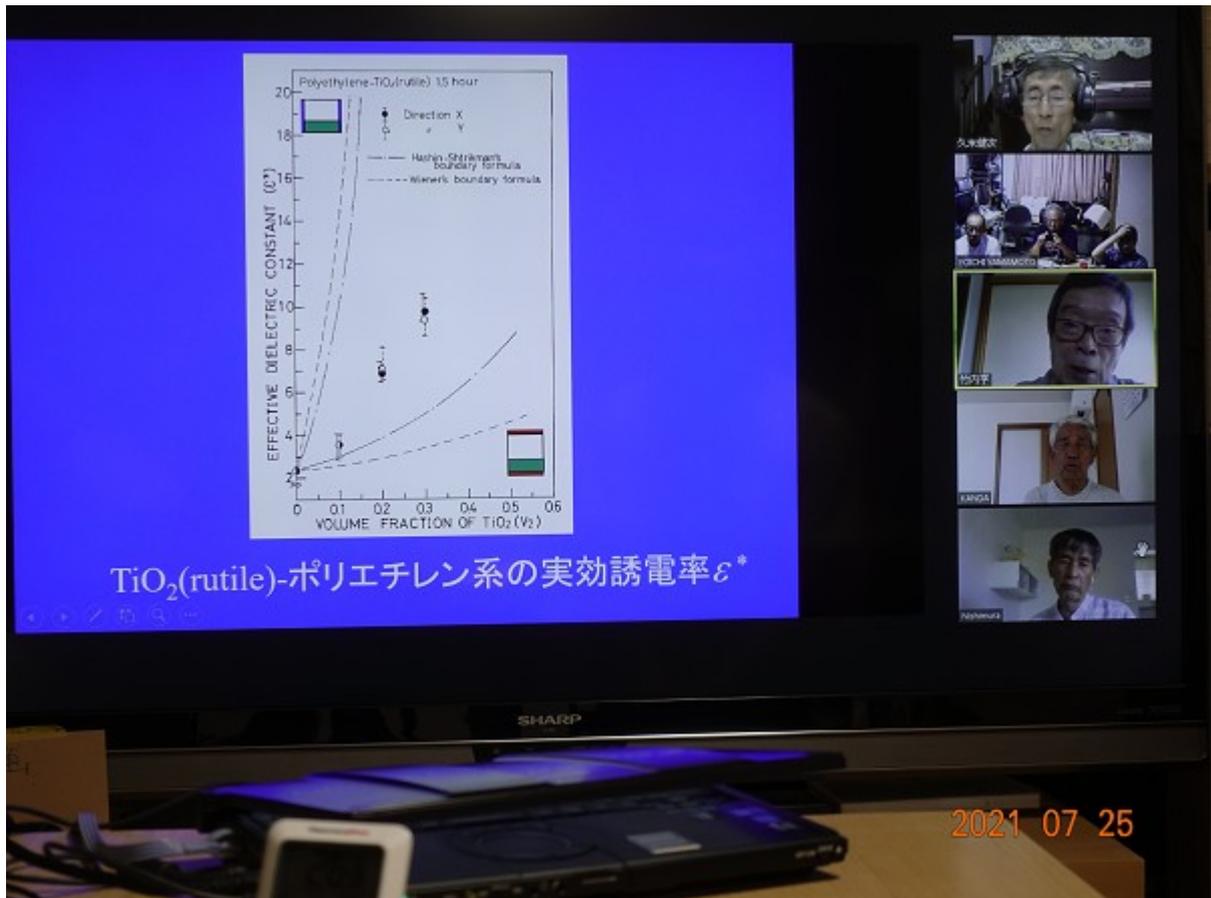
以上を実験的に検証できた。



Cu粒子-グリセリン系の実効誘電率のCu粒子の沈降に伴う変化(1 kHz)

むすび

1. 粒子分散系(粉体充填層)の実効誘電率は粒子の分布状態(相配置)に依存する。
2. 以上の話は実効導電率、実効透磁率でも成立。トナー濃度センサーは実効透磁率\*を利用



ZOOM 会議風景

References

オリジナル論文:

M.Takeuchi:

Proc. 3rd Int. Conf. Properties and Applications of Dielectric Materials, pp.1064-1067 (1991)

須貝光典\*,竹内学\*\*,長坂秀雄\*\*:

ガラス-ポリエチレン分散系の誘電率, 茨城大学工学部研究集報 第22巻 (1974)

参照論文:

Hashin Z & Shtrikman S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. J. Mech. Phys. Solids 11:127-40, 1963.

[Univ. Pennsylvania, Philadelphia, PA and Weizmann Inst. Science, Rehovoth, Israel]

弾性分極テンソルを含む線形弾性理論の変分原理は、任意の位相形状の準等方性および準均質多相材料の有効弾性係数の上限と下限の導出に適用されています。異なる位相係数間の比率が大きすぎない場合、導出された境界は、有効係数の適切な推定値を提供するのに十分に近いです。二相合金の理論結果と実験結果の比較は、良好な一致を示した。

2) 今後の日程:

第111回	8月29日(日)13時～	神田 忠起 様
第112回	9月26日(日)13時～	山本 洋一
第113回	10月24日(日)13時～	西村 靖紀 様

HP <http://www.cis-laboratories.co.jp/index.html>

以上



ひまわり (天理環状線 下池古墳付近)

文責 2021-8-9 山本洋一