

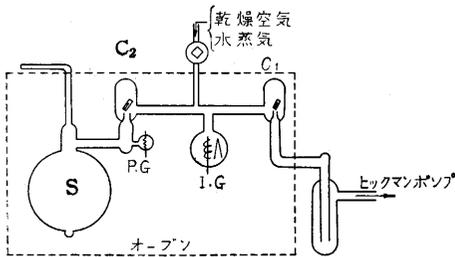
ガラス表面への水蒸気の吸着の研究

Study on the Sorption of Water Vapour on Glass Surface

富 永 五 郎・辻 泰

超高真空で十分排気したガラス表面に、 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ Torr の圧力の水蒸気が触れると、10 Kcal/mole 程度の吸着熱を持ち、圧力の変化に対して可逆的な吸着（物理吸着と考えられる）と、吸着速度の遅い吸着とがおこなうことが知られている¹⁾。

ガラス製の真空装置を排気する場合に、真空度の向上をさまたげる水蒸気の発生源は、遅い速度の吸着によって作られた吸着層ではないかと考えられるので、この過程に注目して実験をすすめ、二三の特性を知ることができた。



第 1 図 実験装置

1. 実験方法

装置は第 1 図に示すように、吸着媒となるフラスコ S と、グリースレスコック C_1, C_2 、気体導入用の金属コック C_M 、測定用のピラニ真空計 P.G.、電離真空計 I. G. とからなる硼硅酸ガラス製のもので、排気はヒックマンポンプでおこなっている。点線でかこった部分をオープンに入れて、 420°C に加熱し、3 時間位排気することによって、 2×10^{-8} Torr 以下の到達真空度を得ることができる。

S の内表面積は 530 cm^2 で、この面への水蒸気吸着速度は、一定圧力の水蒸気にさらしはじめてから、ときどき C_2 を閉じて、そのときの P.G. の示す圧力減少速度から求めている。この方法によれば、P.G. の 0 点の変動を常に監視できるので、精度の良い測定が期待できる。しかし第 1 図のような P.G. のつけ方では、その容積が小さいことが必要であるから、100V、2W の電球用のタングステンコイルの一部を使って、内径 8 mm、長さ 50 mm のガラス管に封じて P.G. としている。

2. 実験結果

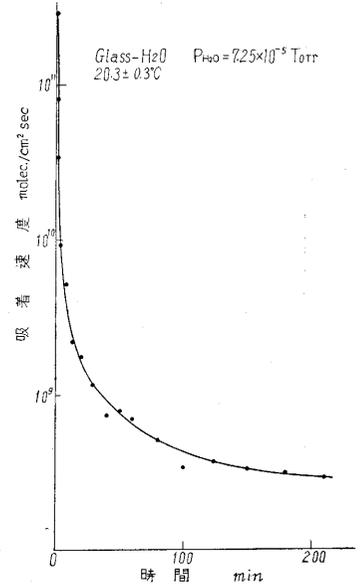
ガラス面の水蒸気吸着速度は、第 2 図に示すように時間と共に減少する。ここでおこなったような実験方法では、物理吸着のように吸着速度の早い吸着は、表面に細

かい孔でもないかぎり測定にかからないはずである。

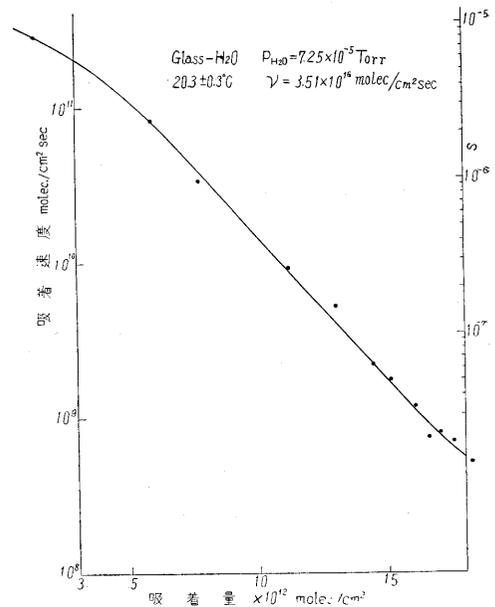
S の内面は水洗、酸洗等の処理はほどこしていないで、洗浄はエチルアルコールの蒸気洗浄のみであるから、特に細孔や割れ目が発生しているとは考えられない。したがって第 2 図では物理吸着は測定にかかっていないとしてよいであろう。

吸着速度の減少 第 2 図 吸着速度の時間変化は、最初のうちは第 3 図のように吸着量 n と共に減少して、

$$\frac{dn}{dt} \propto e^{-an} \quad (1)$$

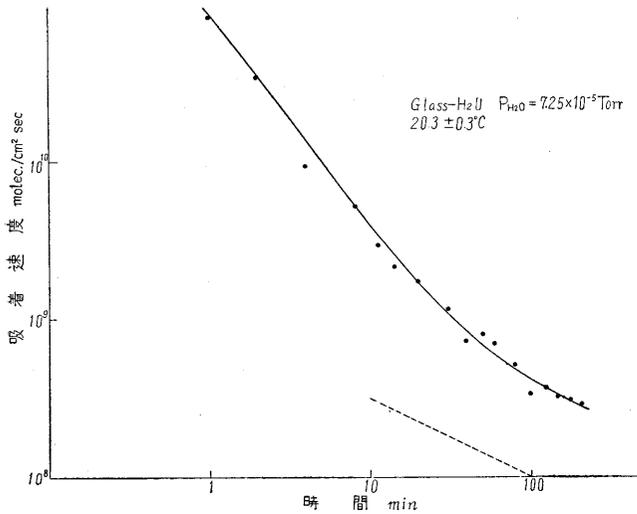


第 2 図 吸着速度の時間変化



第 3 図 吸着量と吸着速度

研究速報



第4図 吸着速度の時間変化

の形をみだしている。もっとも n が非常に小さい範囲では、 n の値があまり正確に求められないので、第3図の曲線も信頼できない。(1)式にしたがうということは、吸着が活性化されていて、その活性化エネルギーが吸着量と共に増加することを示している。この範囲で、単位時間に表面に衝突する分子のうち、活性化吸着する割合 (Sticking probability) を求めると、第3図の右の軸に示すようになり、相当小さい値である。

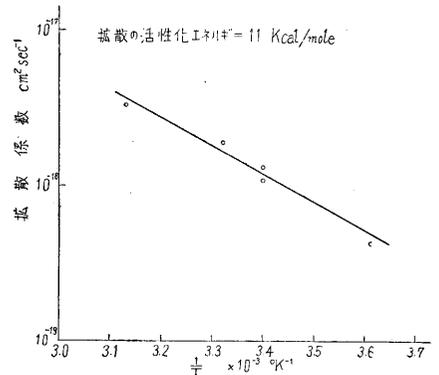
時間が100分前後になると、吸着速度は第4図に示すようになって (時間)^{-1/2} に比例する。半無限固体への拡散の場合には、 n_s を表面に吸着した分子の密度、 D を拡散係数、 t を時間として、

$$\frac{dn}{dt} = n_s \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (2)$$

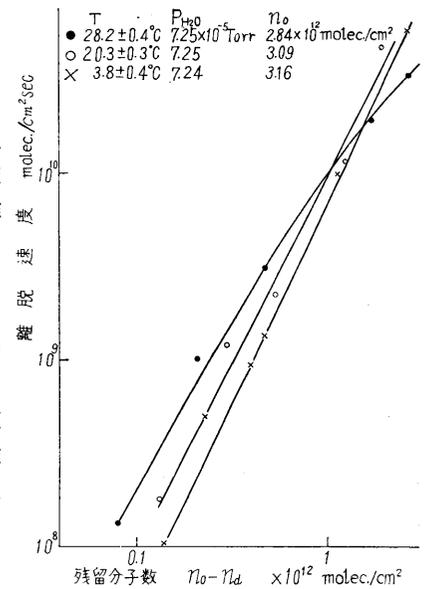
の関係が成り立つから、長時間経過した後は吸着は表面層への吸収に変わっていると考えられる。 n_s の値を、 n と \sqrt{t} との関係は $t=0$ に外挿して求め、それから D を計算すると、第5図のようになる。これから得られる拡散の活性化エネルギーは約 11 Kcal/mole である。

ガラス内部での水分子の拡散については、高温での実験しかないが²⁾、活性化エネルギーは Pyrex glass で 41 Kcal/mole, Nonex glass で 38 Kcal/mole という値が得られており、また室温に外挿した拡散係数は 10^{-30} cm²/sec 程度になるから、ガラスの表面には内部と質の異なる相当厚い表面層が存在すると考えてよいであろう。

拡散が律速段階となるまで吸着させた後、そのままの温度で排気した場合の吸着分子の離脱速度は、吸着速度測定之の逆の手段で求めることができる。このときも物理吸着していたものは、測定にかからないはずである。離脱速度から求めた吸着量は、吸着していたものより、は



第5図 拡散係数の温度変化



第6図 離脱速度と残留分子数

$$\frac{dn}{dt} = k(n_0 - n)^2 \exp(-E/RT) \quad (3)$$

の形であらわすことができる。このことは、吸着分子の一部は二つの成分に分かれていて、しかも互いに衝突する機会があるほど易動性であり、衝突によって離脱の可能性がおこると考えてよいであろう。 E の値は 4~8 Kcal/mole である。

以上をまとめてみると、ガラスの表面には内部と相当性質の違う表面層が存在し、水蒸気の吸着は物理吸着のほかに活性化吸着と表面層への拡散があって、しかも活性化吸着したものの一部は比較的離脱しやすいといえよう。真空装置の排気、あるいは真空装置内での水蒸気の流れを考える場合には、これらの諸性質を考慮に入れる必要がある。

(1960.12.26)

文献

- 1) Y. Tuzi, H. Okamoto; J. Phys. Soc. Japan, **13**, 960 (1958)
- 2) B.J. Todd; J. Appl. Phys., **26**, 1238 (1955)