

極低圧における窒素と一酸化炭素の パイレックスガラス表面への吸着

Adsorption of Nitrogen and Carbon Monoxide on Pyrex Glass Surface at Very Low Pressures

辻 泰・斎 藤 恒 成

Yutaka TUZI・Tsunenari SAITO

極低圧、低温における物理吸着の研究は、超高真空技術の進歩にともなう、Hansen¹⁾、Hobson²⁾その他の人々³⁾⁻⁵⁾によっておこなわれ、吸着量と気体の圧力との関係が Henry の法則にしたがわないで、しばしば Dubinin-Radushkevich によって提出された関係式にしたがうことが認められている²⁾⁻⁴⁾。

thermal desorption 法⁶⁾は吸着気体の脱離の活性化エネルギーを求める一手段であるばかりでなく、吸着量も精度よく求めることができる。その場合注意すべき点は、(1) 吸着媒表面の温度を均一にたもって、その温度を適当な上昇速度で変化させること、(2) 真空系の時定数が十分小さく、系内の圧力が吸着分子の脱離速度に比例するようにすること、(3) 脱離した気体の再吸着がないか、再吸着速度が測定範囲で一定であるかどうか確かめること、(4) 吸着量と気相の圧力が常に平衡状態をたもっているようにすること、などであって、これらの条件をみたすように装置をつくり、また条件がみだされていることをたしかめておかねばならない。

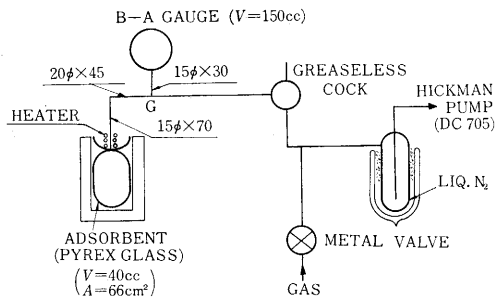


図 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

これらを考慮して排気系は図 1 にしめすような構成にした。この図で吸着媒となるパイレックス製の容器は、容積 40 cc、幾何学的内表面積 66 cm² である。圧力測定用の Bayard-Alpert 型電離真空計 (容積 150 cc) は、副標準電離真空計に対して窒素を使用して校正し、感度 12.8±0.3 を得ている。一酸化炭素に対しては、窒素に対する感度係数の 1.04 倍⁷⁾ を使用した。真空計の口のところ (G 点) で測定した窒素に対する排気速度は 0.44 l/sec であったから、真空計と吸着媒容器を含む系の時

定数は約 0.5 sec である。到達真空度は窒素換算値で 5×10⁻¹⁰ torr 前後であった。

吸着媒容器は外側をアルミ箔で巻き、それをアルミ製肉厚円筒の中に入れ、さらに空間にトリクロロエチレンを注入した。また容器の首の部分にはヒータを巻き、冷却時に、この部分の温度があまり低くならないようにした。これらの工夫によって、吸着媒容器の温度は、液体窒素温度から放温した場合 ±0.5°K 以内の均一性をたもって、0.26°K/sec で上昇する。容器の内外壁間の温度差は 0.01°K 以下と推定されている。

吸着媒容器を液体窒素で冷却し、吸着がある程度進行してから温度を上昇させると、thermal desorption spectrum が得られる。図 2 はその一例で、10⁻⁶ torr まで導入した窒素を排気し、4.5×10⁻¹⁰ torr に達したときのものである。

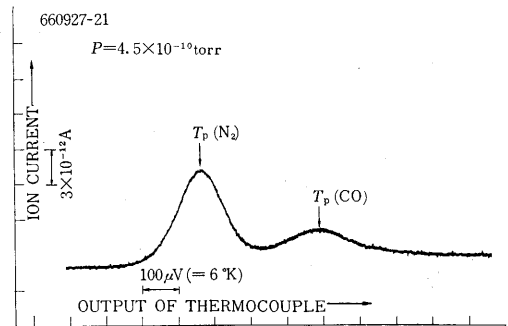


図 2 An example of thermal desorption spectrum.

前記の諸条件は窒素、一酸化炭素については、みださねていることが実験的に推定されているから、thermal desorption の曲線から単位表面積当たりの吸着量 σ は

$$\sigma = \frac{Sk}{A} \int (p - p_e) dt$$

として求めることができる。ここで S は G における排気速度、 A は吸着媒の表面積、 k は (圧力)×(容積) 値を分子の個数に直すための換算係数、 p は圧力、 p_e は吸着媒容器を冷却する前の圧力である。

こうして得られた σ は、thermal desorption の曲線が $p = p_e$ の線を切る点の温度を T^* とすれば、室温を T_r として、圧力 $p_e \sqrt{T^*/T_r}$ と温度 T^* とに対する平衡吸

研 究 速 報

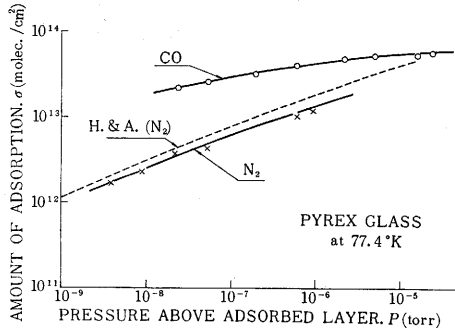


図 3 Adsorption isotherms of N₂ and CO on Pyrex at 77.4°K.

着量となる。

77.4°K における窒素と一酸化炭素の吸着等温線を図 3 に、Dubinin-Radushkevich の関係式によって整理した吸着量、温度、圧力の関係を図 4 にしめす。点線は Hobson-Armstrong が窒素について得た結果である²⁾。

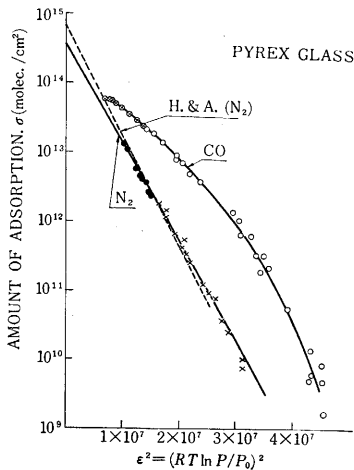


図 4 Adsorption of N₂ and CO on Pyrex plotted according to the formula proposed by Dubinin-Radushkevich.

また吸着分子の脱離速度が、 ν を速度係数、 E_d を脱離の活性化エネルギーとして

$$-\frac{d\sigma}{dt} = \sigma\nu \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

にしたがうならば、脱離速度が極大になるところの温度 T_p から E_d を

$$E_d = RT_p \left(\ln \frac{\nu T_p}{b} + \ln \frac{1}{\ln \frac{\nu T_p}{b}} \right), \quad b = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T=T_p}$$

として求めることができる。 $\nu = 1 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ と仮定して、 T_p の値より E_d を求めると図 5 のようになる。点線は Hobson-Armstrong が彼らの得た吸着等温線に Clapeyron-Clausius の式を適用して求めた窒素の等量吸

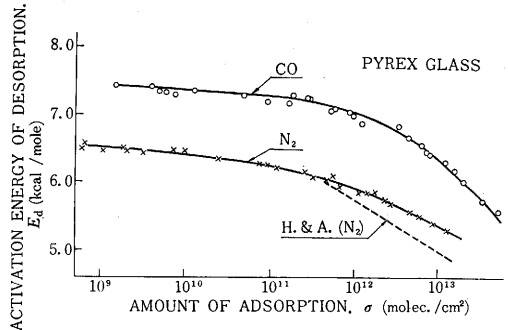


図 5 Activation energies for desorption of N₂ and CO on Pyrex.

着熱である²⁾。

以上窒素のピレックスガラス表面への吸着についての結果は、Hobson-Armstrong の結果²⁾と良く一致し、彼らの結果よりもさらに 1 桁少ない吸着量に達するまで Dubinin-Radushkevich の関係式が成立することが認められた。このように吸着量の少ない領域においても、なお表面不均一性の影響があることは、 E_d が吸着量 10 molec./cm² 以下においても変化しつづけていることによっても支持されるであろう。

一酸化炭素については、窒素にくらべて異常な結果が得られている。その理由としては、真空計その他の部分の気体吸収作用の影響⁸⁾⁹⁾が考えられるので検討中である。その他の条件については、窒素に比して特に不利な点はないので、図 3, 4, 5 にしめた結果は本当に一酸化炭素の吸着特性なのかも知れない。

おわりに、富永教授をはじめ小林正典、金文沢両君のご援助に厚く感謝する。(1966 年 12 月 3 日受理)

文 献

- 1) N. Hansen: *Vakuum-technik* **11**, 70, (1962).
- 2) J. P. Hobson and R. A. Armstrong: *J. Phys. Chem.* **67**, 2000, (1963).
- 3) N. Endow and R. A. Pasternak: *J. Vac. Sci. Tech.* **3**, 196, (1966).
- 4) R. Haul and B. A. Gottwald: *Surface Science* **4**, 321, (1966).
- 5) B. G. Baker and P. G. Fox: *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2001, (1965).
- 6) P. A. Redhead: *Vacuum* **12**, 203, (1962).
- 7) 石井, 中山: 真空度測定日刊工業新聞社, p. 68, (1964).
- 8) P. A. Redhead: *Trans. Faraday Soc.* **57**, 641, (1961).
- 9) R. E. Schlier: *J. appl. Phys.* **29**, 1162, (1958).