

C116

多孔性アモルファスシリカ膜材料のサブナノ空間における
気体プローブ分子の拡散性評価

(広大院工)○(学)藤原隆博・(正)吉岡朋久*・(正)金指正言・(正)都留稔了

1. 緒言

多孔性アモルファスシリカ膜はHe, H₂といった微小分子のみが透過可能な、大きさが3 Å程度のネットワーク細孔を有している。ガス分離を行う際は、目的に適した空隙を有する膜を効率良く設計することが重要であり、また、分離に有効な2~5 Å程度の空隙構造を定量的に評価するシステムが必要となる。近年はシリカネットワーク細孔のチューニングに関する研究が盛んであり、評価システムの重要性がより一層高まっている。多孔性材料の空隙構造評価法としては、N₂吸着法、He置換法といった定容法を利用した方法が簡便であるが、N₂吸着法では5 Å以下の微細構造の評価は困難であり、He置換法ではHeから見た空隙しか評価できない。

そこで本研究では、サブナノサイズの空隙を有する多孔性膜材料の新規特性評価法の確立を目的とし、気体拡散法を用いて、空隙における気体プローブ分子の拡散性及び材料の空隙構造特性について検討した。

2. 測定原理

本研究では、分子サイズの異なる気体プローブ分子を用いた定容法により、空隙の定量的評価を目指した。

2.1 気体拡散法

Fig. 1に気体拡散法の装置図を示す。等温系であれば式(2)が成り立つため、式(1)により試料密度が求まる。

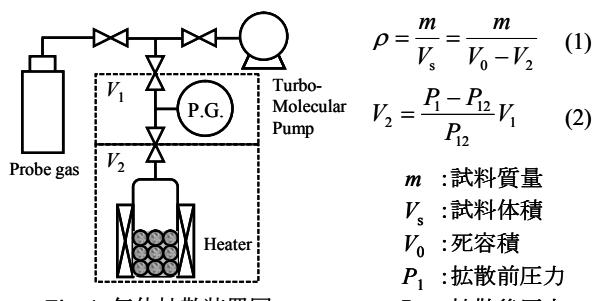


Fig. 1 気体拡散装置図

$$\rho = \frac{m}{V_s} = \frac{m}{V_0 - V_2} \quad (1)$$

$$V_2 = \frac{P_1 - P_{12}}{P_{12}} V_1 \quad (2)$$

m : 試料質量

V_s : 試料体積V₀ : 死容積P₁ : 拡散前圧力P₁₂ : 拡散後圧力

気体が置換できない部分を試料体積として評価するため、例えばHe(分子径:2.6 Å)は侵入できるがN₂(3.64 Å)は侵入できない領域があれば、試料体積はHeで測定した時の方が小さく評価される。そのような空隙が多く存在する材料であれば、試料体積の差が大きく測定されることが予想される。このように気体プローブ分子ごとに粉体試料密度を測定することで、分離性の予測が可能になることが期待される。

2.2 熱遷移効果の補正

装置内が非等温系で圧力条件がKnudsen流れ領域にある場合、圧力ではなく衝突頻度が一定の状態で平衡に達するという熱遷移効果が起こる。この時、温度差のあるa, b二つの領域では、 $P_a/P_b = T_a^{1/2}/T_b^{1/2}$ なる圧力差が生じる。圧力条件がKnudsen流れとPoiseuille流れの中間の領域にある場

合では、この効果は温度、圧力、ガスの性質等の複雑な関数となる。熱遷移効果の補正には半経験的に求められた補正式が提案されており^[1]、本研究においてもそれを用いた。

3. 実験方法

気体プローブ分子としてHe, N₂, Ar(3.4 Å)を用いた。試料にはTEOSからゾル-ゲル法により作製した多孔性の純シリカ粉体(約0.3 g)を用いた。試料部、圧力測定部を含む装置全体を35 °C一定温度に制御した空気恒温槽内に設置し、試料部温度を局部ヒーターにより35~200 °Cに保った。圧力測定部にプローブガスを導入したときの圧力(P₁)及び試料部へのガス拡散時の圧力(P₁₂)を、ガス導入部に接続された高性能真空計(MKS社製、0~1 Torr)によって測定した。

4. 結果と考察

Fig. 2に試料部温度35, 200 °Cにおけるガス拡散時の測定圧力の経時変化を示す。35 °CにおいてはN₂, ArがHeよりも大きい圧力降下を示したが、これはシリカへのN₂, Arの吸着に起因するものと考えられる。吸着が起こりにくいと考えられる200 °Cにおいては、分子サイズから予想される通りの圧力降下を示した。また、どちらの温度条件においても、拡散の速さはHe, N₂, Arという分子量の小さい順となり、拡散できる領域及び拡散の速さについて定性的に評価可能であった。

Table 1に純シリカ粉体試料密度のプローブ分子ごとの値を示す。Heは35 °Cでの測定値を、N₂及びArは200 °Cの測定結果から補正した値を示す。一般にシリカガラスの密度は2.2 g/ml程度であるため、ある程度妥当な範囲内で測定可能であり、また、分子サイズとの相関性が確認できることから、定量的に空隙構造を評価できる可能性が示唆された。

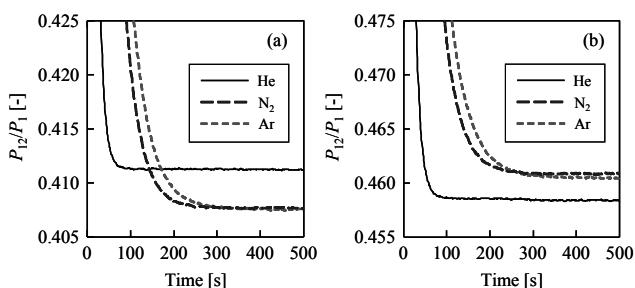


Fig. 2 ガス拡散時の測定圧力の経時変化:(a) 35 °C, (b) 200 °C

Table 1 各プローブ分子による純シリカ粉体試料密度

gas	He	Ar	N ₂
ρ [g/ml]	1.808	1.789	1.460

5. 参考文献

[1] T. Takaishi, Y. Sensui, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2503 (1963)

*E-mail : tom@hiroshima-u.ac.jp