

ガラスへのガス透過

(独) 豊田理化学研究所

野上 正行

Gas permeation through glass

Masayuki Nogami

Toyota Physical and Chemical Research Institute

1. はじめに

ガラス研究の移り変わりを眺めていると、基礎研究であっても時のニーズを反映して「山あり谷あり」で、決してそこで完結し終るものではないようである。ガラスへのガス透過の研究もその一つで、ガラスが真空部品として使われていた1960年前後と、一昔前の光ファイバー開発時代に大きく取り上げられた。ガラスといえどもHeやH₂ガスが透過し、その性能を低下させるというもので、そのための研究論文が多く出されていた。

これらの気体はサブナノサイズの大きさで、そのような大きさの空隙があれば透過する。ガラス構造は結晶に比べて開放的で、ガスの透過が大きいと言われている。しかも最近では数十ミクロンの厚みしかないシート状ガラスも使われだしており、ガス透過が問題になる。また、ゾルゲル法で作られたガラスの構造はより開放的で透過速度が大きい。ガス分離などへの応用も検討されており、開放構造と厚みを制御することで精度の高いガス選択透過膜への展開も可能になるであろう。このような材料では構成イ

オンの隙間と細孔の大きさの区別が難しいし、更にはガスとの反応も考えねばならず、その取り扱いが複雑である。

このような背景をふまえ、今回はガラスへのガス透過について知っておきたいことの一、二を整理しておく。

2. Fickの拡散式からの展開¹⁾

実験手法を考慮し、平板試料についてのガス移動を理論に基づいて記述する。図1のように、十分に広い面積で厚みがLの平板の両表面を異なった濃度のガスに曝すと、ガスは濃度の高い面から反対面に向かって移動していく。平板の面に垂直な方向の1次元の拡散方程式は、Dを拡散係数としてFickの第2法則：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

で表される。初期・境界条件を

$$\text{初期条件：} c=0, 0 < x < L, t=0 \quad (2)$$

$$\text{境界条件：} c=c_0, x=0, t \geq 0 \quad (3)$$

$$c=0, x=L, t \geq 0 \quad (4)$$

として、(1)式を変数分離、ラプラス変換などの方法で解く。実験との対応で重要なものとして平板内を透過する際の濃度分布は

$$c=c_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right) - \left(\frac{2}{\pi}\right) c_0 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{n}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{L^2}\right) \quad (5)$$

〒480-1192 長久手市横道41の1
TEL 0561-57-9516
FAX 0561-63-6302
E-mail: nogami@toyotariken.jp

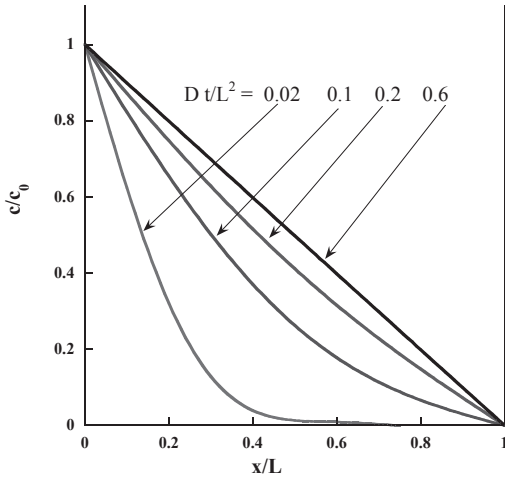


図1 Fickの拡散式のモデル。図中の曲線は、それぞれ $D t/L^2=0.02, 0.1, 0.2, 0.6$ に対応する濃度分布。

と表現される。図1に示した濃度分布は計算結果の一例で、 $D t/L^2=0.02, 0.1, 0.2, 0.6$ に対応している。

拡散したガス量 (M_t) は平板内の濃度分布を厚さにわたって積分したものに等しく、(6)式で与えられる。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{\int_0^L c(t) dx}{\int_0^L c(\infty) dx} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 L^2} \right] \right\} \quad (6)$$

$t \rightarrow \infty$ で $M_t/M_\infty \rightarrow 1$ となり、 t が十分に長いと $n=0$ の項に比べて $n=1$ 以上の項の寄与が小さくなるので、

$$\log \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = -\frac{\pi^2 D}{4 L^2} t + \log \frac{8}{\pi^2} \quad (7)$$

と簡略化される。実験で吸着量を測定し、 $\log(1 - M_t/M_\infty)$ と t の直線関係の勾配から拡散係数を求めることができる。

更に $x = L$ 、すなわちガスの出側に出てくる透過量はその面での拡散量である。時間0から t までの透過量 $Q(t)$ は

$$Q(t) = -D \int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} dt \quad (8)$$

で、近似的に

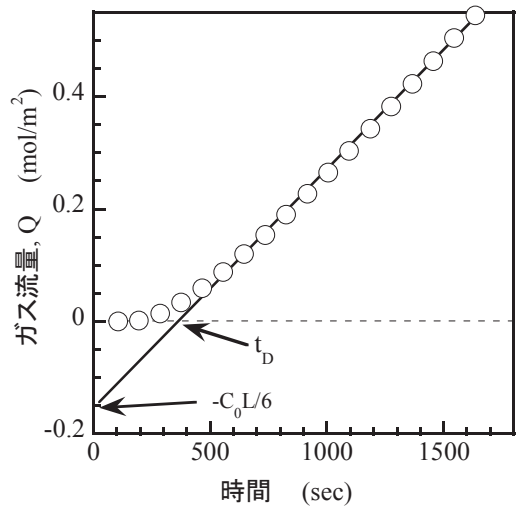


図2 出口側から流出してくるガス量の時間依存性。

$$Q(t) = \frac{D c_0 t}{L} - \frac{c_0 L}{6} - \left[\frac{2 c_0 L}{\pi^2} \right] \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{n^2} \right\} \exp \left[\frac{-n^2 \pi^2 D t}{L^2} \right] \quad (9)$$

となり、時間の長いところでは

$$Q(t) = \frac{D c_0}{L} \left[t - \frac{L^2}{6 D} \right] \quad (10)$$

が得られる。この状態を透過の定常状態と言い、透過量が時間に対して直線的に増大する(図2)。直線部分の時間軸を横切る切片(遅れ時間; t_D) から拡散係数を定めることができる。

$$t_D = L^2 / 6 D \quad (11)$$

また、直線部分の勾配から透過係数 (K)、そして $t=0$ に外挿した値は $-c_0 L/6$ で溶解度 (S) を決定することができる。 K 、 D 、 S は物理量としてガス透過研究の key words として扱われ、

$$K = D S \quad (12)$$

の関係がある。係数の単位は様々に表現されるが、ここでは K (mol/m s Pa)、 D (m²/s)、 S (mol/m³Pa) を使用する。

3. 解析の実際

実験では平板の一方を測定ガスに曝し、対面から出てくるガス量 (Q) をガスクロや質量分

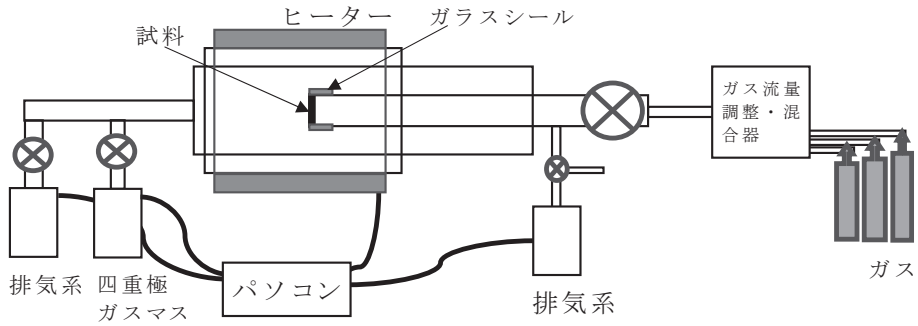


図3 ガラスのガス透過速度測定に用いた実験装置の配置。

析器で測定するのが一般的である。ガラスに対するガスの透過量は大きくないので、測定しようとする場合、試験片の面積を大きく厚さを薄くすること、ガラス端面からのガス漏れが起こらないように密着させることが必要で、若干のテクニックを必要とする。図3に筆者が採用した測定系の概略図を示しておく。

实例1；不活性ガスの透過

報告されているデータから、代表的なガスについて石英ガラスへの透過係数を図4に示す²⁻⁴⁾。透過ガスがガラス構成イオンと反応しなければ、その移動は透過体の大きさとガラス構造の間隙サイズとの比較で考えることができる。その意味では、石英ガラスは酸化物ガラス

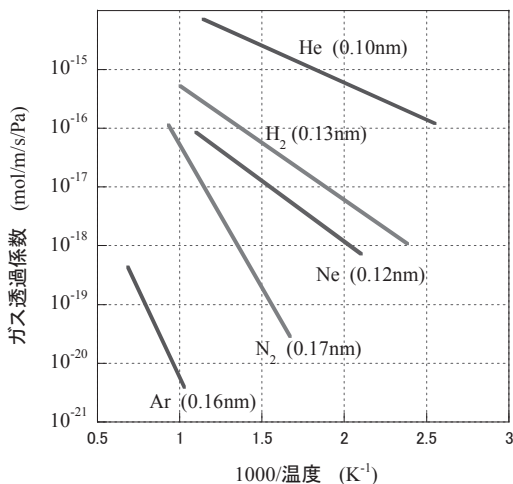


図4 石英ガラスへのHe²⁾, H₂³⁾, Ne⁴⁾, N₂⁴⁾, Ar⁴⁾ガス透過係数。()内の数値はガスのサイズ(半径)⁵⁾。

の中では最も開放的な構造であるとされているので、小さなHeの透過係数は大きい値を示す。各種酸化物ガラスに対するHeの透過係数の測定結果をみると、透過係数は網目構成酸化物量とよい相関がある⁶⁾。

实例2；反応性ガスの透過

HeやNeなどは不活性で、ガラス構成イオンと反応しないのに対し、H₂やH₂Oなどガラスと反応するものの挙動は複雑である。これらのガスは反応してOH基としてガラス中に留まるとされている。特にH₂Oに関しては、次の反応が進む。



OHの存在は、例えば赤外吸収スペクトルの測定から容易に判定できる。

拡散式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{2} D_{\text{OH}} \frac{\partial S}{\partial x} \right] \quad (14)$$

となり、CとSはそれぞれH₂OとOHの濃度で、D_{H₂O}とD_{OH}はその拡散係数ある。反応式(13)の平衡定数K_{eq}は

$$K_{eq} = \frac{S^2}{C} \quad (15)$$

で、(14)式に入れ、Sについて変形すると

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{\text{OH}}^{app} \frac{\partial S}{\partial x} \right] \quad (16)$$

となる。ここでD_{OH}^{app}は見かけの拡散係数でD_{H₂O}の間には

$$D_{OH}^{app} = \frac{4 CD_{H_2O}}{S} \quad (17)$$

の関係がある。この一連の関係式は、 S すなわち OH 基の濃度の時間変化を測定することで H_2O の拡散挙動を考察できることを示しており、OH 基の濃度は例えば赤外吸収スペクトルの測定から知ることができるので実験は容易である。

石英ガラスへの H_2O の拡散については、R. H. Doremus⁵⁾、M. Tomozawa⁷⁾、J. E. Shelby⁸⁾らのグループから多くの論文が報告されている。ガラス内に拡散する H_2O がすべて反応に係わるのか？ どのような実験手法を採用しているのか？ 得られている値は D_{H_2O} と見かけの値のどちらなのか？ 注意して読み解く必要がある。

実例 3 水素によるガラスの還元

H_2 の拡散・透過について、 H_2 による還元反応を調べた筆者の研究を紹介しておく。 H_2 ガス雰囲気下で加熱してドーブした金属イオンを還元し、価数変化や金属ナノ粒子として分散析出することで、ガラスの性質を変えることができる。アルミナ含有系ガラスを母材とすることで、ドーブイオンをかなり速い速度で還元できることが分かってきた。還元された金属イオンの濃度を測定してもよいが、測定の簡便性から還元と同時に生成する OH 基の濃度を赤外吸収強度の測定から求め、前述の手法でもって解析した。この方法で求めた拡散係数と、透過してくるガス量を測定し(10)式から求めたそれとの比較を図 5 に示しておく⁹⁾。アルミナ含有系ガラスは、ドーブイオンを還元し OH 基を生成する

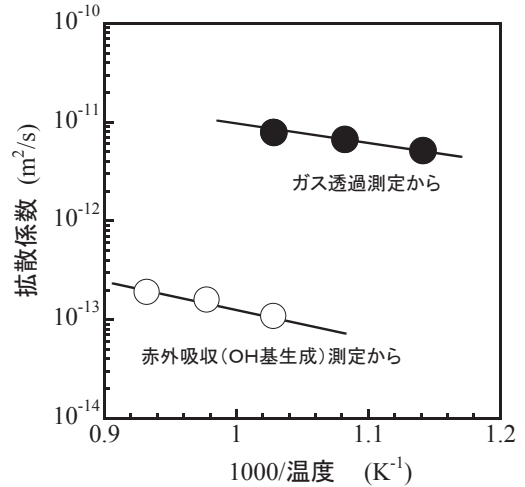


図 5 Eu_2O_3 ドープ 30 Al_2O_3 /70 SiO_2 ガラスへの水素ガス拡散係数を OH 生成 (DOH) と透過法(10)式 (D_{H_2}) から求めたものの比較。

ことで、結果として水素ガスの透過速度を速めるガラス系であると言える。

文献

- 1) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion" Oxford, First Ed. が 1956 年でその後改訂版が続いている。
- 2) D. E. Swets, R. W. Lee, R. C. Frank, J. Chem. Phys. 34, 17 (1961).
- 3) R. W. Lee, R. C. Frank, D. E. Swets, J. Chem. Phys. 36, 1062 (1962).
- 4) C. C. Leiby, Jr., C. L. Chen, J. Appl. Phys. 31, 268 (1960).
- 5) R. H. Doremus, "Diffusion of Reactive Molecules in Solids and Melts" Wiley, (2002) pp 63.
- 6) V. O. Altemose, J. Appl. Phys. 32, 1309 (1961).
- 7) H. Wakabayashi, M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc. 72, 1850 (1989).
- 8) J. S. Shelby, J. Appl. Phys. 51, 2589 (1980).
- 9) M. Nogami, K. Watanabe, Y. Ito, H. Ito, J. Am. Ceram. Soc. 93, 1663 (2010).