

Krを用いた多孔質ガラスの孔径制御

(慶応大理工) ○柴山義行, 白浜圭也

量子液体として知られる液体 ^4He は, 1 気圧下では超流動転移点(λ 点) $T_\lambda = 2.17$ K で粘性のない超流動相へ相転移し, 0 K まで固化しない. しかし, 圧力を印加すると 0 K 付近では $P_c = 2.53$ MPa において固相が実現する. また, λ 点も圧力により変化し, 圧力の増加に伴い低温側へシフトする. 温度-圧力相図上で λ 点を結んだものは λ 線とよばれ, $T = 1.76$ K, $P = 3.02$ MPa において固液共存線と交わる.

超流動転移は液体 He の量子性が顕著に表れた現象と考えることができるが, この超流動 ^4He を数ナノメートル程度の狭い空間に閉じ込めた際の, 超流動状態の空間サイズ効果に関する研究が古くから行われている. Lie-Zhao らによる孔径 7 nm の多孔質ガラス(Vycor ガラス)中に閉じ込めた液体 ^4He の研究^[1]によると, λ 線は約0.2 K低温側へシフト, 固液共存線は約 2 MPa 高圧力側へシフトし, 結果として λ 線と固液共存線とが交差する点が低温・高圧力側へシフトする. さらに我々のグループでは, 孔径 2.5 nm の多孔質ガラス(Gelsil ガラス)中に束縛された液体 ^4He において λ 線が固液共存線と交差せず $T = 0$ K, $P_c = 3.4$ MPa まで達していることを見出した.^[2] P_c 直上では超流動相ではない液相が 0 K において存在していることになり, この系の熱力学的状態, その空間サイズ効果は大変興味深い. しかし液体 ^4He を閉じ込める空間サイズは用いる多孔質物質により支配されるため, 細かな空間サイズの制御は難しい. また, 用いる多孔質物質の化学的な性質の差異のため, サイズ効果だけを抜き出して議論することは困難となる.

今回我々は, 多孔質物質にあらかじめ ^4He 以外の気体分子を数層吸着させることで, 液体 ^4He に対する多孔質物質の実効的な孔径を原子サイズ程度で制御することを試みた. ま

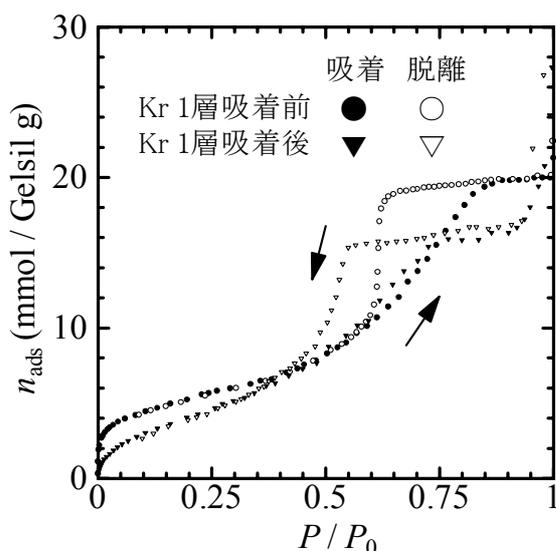


Fig. 1 : Kr 吸着前(●, ○), 及び Kr 1 層吸着後(▼, ▽)の試料に対する, 77 K における N_2 の吸着等温線(●, ▼)と脱離等温線(○, ▽).

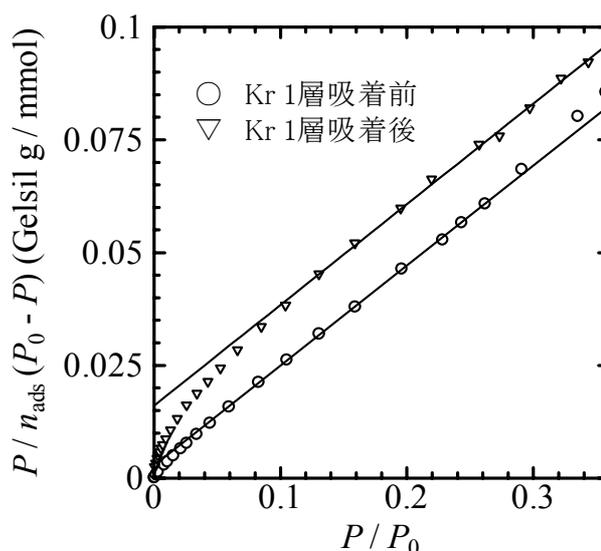


Fig. 2 : Kr 吸着前(○), 及び Kr 1 層吸着後(▽)の試料に対する BET プロット.

た、その際の実効的な孔径分布の変化を見積もるため、77 K における N₂ の吸着・脱離等温線の測定を行った。

多孔質物質として、多孔質ガラスの一種で円筒状の細孔を持つ Gelsil ガラス(Geltech 社製、公称孔径 5 nm)を用いた。試料の前処理として 150°C、 1×10^{-5} mbar で 1 時間、真空脱気を行った。孔径を変化させるための吸着分子としては、ハンドリングのしやすさから Kr を選択した。Kr は 1 気圧、77 K では固体であり、約 220 Pa の昇華圧を持つ。N₂ の吸着・脱離量の測定には容量法を用いた。試料の真空脱気を行った後 N₂ の吸着・脱離等温線の測定を行い、試料の比表面積、細孔径分布の評価を行う。再び真空脱気を行い、77 K で Kr を数層吸着させる。その後、N₂ の吸着・脱離等温線の測定を行い、比表面積、細孔径分布の変化を見積もった。

Fig. 1 に、Kr 吸着前、及び Kr 1 層吸着後の 77 K における N₂ の吸着・脱離等温線を示す。グラフの横軸は相対圧力 P / P_0 であるが、Kr 吸着後の測定の場合、直接測定される圧力には Kr 1 層吸着時の蒸気圧(108.1 Pa)が含まれている。これを引くことで N₂ の分圧を求め、それに対する相対圧でプロットしてある。吸着等温線はともに IV 型に分類され、明瞭なヒステリシスを示す。Fig. 2 に吸着過程における Brunauer-Emmett-Teller (BET)プロットを示す。BET プロットから見積もった比表面積は Kr 吸着前後でそれぞれ 434 m² / Gelsil g, 407 m² / Gelsil g となり、Kr の吸着により比表面積が減少していることがわかる。Fig. 3 に、脱離等温線から Dollimore-Heal (DH)法^[3]によって見積もった細孔直径分布を示す。Kr 吸着前の試料では細孔直径 d_{pore} は $d_{\text{pore}} = 5.8$ nm にシャープな分布を示し、用いた多孔質ガラスの孔径分布が均一であることを示す。Kr を 1 層吸着させることで孔径分布の極大値は 4.7 nm と約 1 nm 減少するとともに、その分布の幅が広がっていることがわかる。Kr 単原子層の厚さは約 0.37 nm であることから、この孔径の減少は細孔壁上に Kr 吸着層が形成されたためと考えられ、Kr 吸着層により 1 nm 程度で孔径を制御できることがわかる。孔径の分布の幅が広がっているのは、細孔壁上の Kr 吸着層が完全に均一ではないためと考えられる。

- [1] C. Lie-Zhao, D. F. Brewer, C. Girit, E. N. Smith, and J. D. Reppy, *Phys. Rev.*, **B33**, 106 (1986).
 [2] K. Yamamoto, H. Nakashima, Y. Shibayama, and K. Shirahama, *Phys. Rev. Lett.*, inpress.
 [3] D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964).

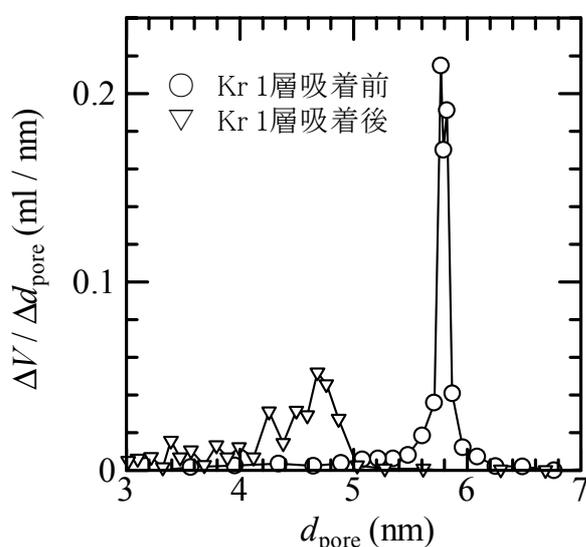


Fig. 3 : 脱離等温線から DH 法によって見積もった、Kr 吸着前(○), 及び Kr 1 層吸着後(▽) の細孔直径分布.