

### 拡張 BET 理論を用いたセメントペーストの水蒸気吸着性状の評価手法の提案

東北大学 正会員 ○五十嵐 豪  
名古屋大学 正会員 丸山 一平

#### 1. はじめに

Brunauer et al.によって提唱された多分子層吸着理論 (BET 理論)<sup>1)</sup>は、吸着等温線から比表面積を求めるために有用であるが、相対圧  $P/P_0 > 0.40$  の領域の吸着等温線の評価・再現できない。本検討では、セメントペーストの水蒸気吸着等温線の全域を評価するために、拡張 BET 理論の導出を行い、吸脱着プロセス中の水蒸気吸着性状の変化について分析を行い、セメントペーストの微細構造と水蒸気吸着性状について考察を試みた。

#### 2. 拡張 BET 理論の導出

BET 理論は、固体表面の吸着ポテンシャルと無限空間に分布する吸着する分子の気相と液相の化学ポテンシャルの差分の熱平衡によって導かれるため、再現される BET カーブは、相対圧  $P/P_s=1$  において吸着量が無限大に発散する曲線形状となる。一方、実際の多孔質材料は、球状空隙の直径やスリット状空隙のスリット幅にある相対面から相互に吸着ポテンシャルを受け、その作用空間は制限される。そこで、BET 吸着等温式へ相対面からの吸着ポテンシャル場の重ね合わせによる作用空間の制限を考慮するために、相対圧へ乗じる低減係数  $\alpha$  を導入した拡張 BET 吸着等温式を提案する。このとき、作用空間から固体表面への凝縮速度は、自由空間と作用空間における気体分子の存在比から、圧力  $P$  に  $\alpha$  を乗じて、以下のように表される。

$$\gamma'_c = \alpha \cdot aP(1-\theta) \tag{1}$$

ここで、 $\gamma'_c$  は凝縮測度、 $\theta$  は表面被覆率、 $a$  は定数を表す。上式を用いて、文献2)に示す BET 理論式の導出と同様に展開すると、(2)式に示す拡張 BET 理論式が得られる。なお、この関数形は、第 2~9 層への吸着熱が吸着分子の凝縮熱よりも大きいと仮定して導かれた Anderson の提案する修正 BET 式において、 $j=1$  としたものと一致する<sup>3)</sup>。

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c\alpha P}{(P_0 - \alpha P)[1 + \alpha(c-1)P/P_0]} \tag{2}$$

ここで、 $P/P_0$  は相対圧、 $v$  は圧力  $P$  で吸着される気体容積、 $v_m$  は固体表面が気体の単分子層で覆われたときの気体容積、 $c$  は吸着エネルギーに関係する定数である。図 1 に示されるように、低減係数  $\alpha$  の低下とともに、拡張 BET カーブの飽和圧における最大吸着分子層は低下する。

#### 3. 拡張 BET 式による水蒸気吸着等温線の分析

本章では、拡張 BET 式を用いて、既報4)で得られた長期乾燥による水蒸気吸着等温線の変化について評価を行う。このとき、同一のパラメータで回帰する領域を吸脱着プロセスでそれぞれ、低・中・高湿度域の 3 つの領域 (計 6 領域) に分離して評価をおこなった。境界は、単分子層吸着への到達点と脱着プロセスにみられる吸着性状が急激に変化する特異点での吸着量を基に、吸着プロセスにおいては、低湿度域は 0~30%RH、

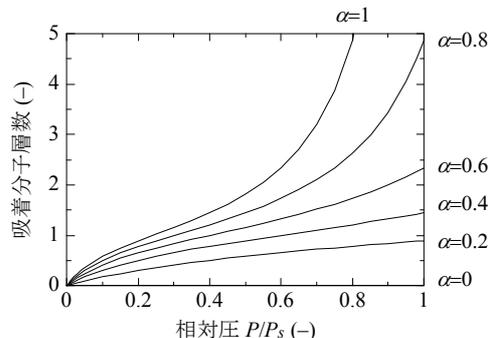


図 1 低減係数  $\alpha$  の変化による拡張 BET カーブの変化 ( $c=10$  一定)

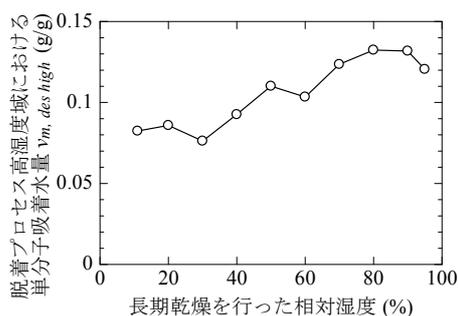


図 2 長期乾燥に伴う単分子吸着水量の変化

キーワード 水蒸気吸着等温線, 拡張 BET 理論, C-S-H, トバモライト, 層間距離, 長期乾燥

連絡先 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1205 東北大学大学院工学研究科 TEL 022-795-7864

中湿度域は 30~60%RH, 高湿度域は 60~100%RH で分離し, 脱着プロセスにおいては, 低湿度域は 0~10%RH, 中湿度域は 10~40%RH, 高湿度域は 40~100%RH で分離した。回帰により得られた水蒸気吸着等温試験中(吸着プロセス: 低湿→中湿→高湿→脱着プロセス: 高湿→中湿→低湿)の拡張 BET 式のパラメータの変化について考察を行う。このとき, 単分子層吸着に必要な吸着水量  $v_m$  は, 脱着プロセスの高湿度域で得られた  $v_{m,des\ high}$  で除した値  $k_{v,h}$  で整理し, 低減係数  $\alpha$  は, 図 1 のように  $\alpha$  に依存して決まる最大吸着分子層数  $L_{max}$  で整理する。長期乾燥に伴う脱着プロセス・高湿度域の単分子吸着水量の変化を図 2, 吸着等温試験中の拡張 BET パラメータの変化を図 3, 図 4 に示す。このときのエラーバーは, 長期乾燥を行った相対湿度間での変化を表す。

まず, 図 2 から長期乾燥に伴い吸着サイト量は減少傾向にあることがわかる。次に, 図 3 から長期乾燥を行った相対湿度によらず吸着等温試験中の吸着サイト量は大きな変動を生じないこと, 高湿度域で吸着パラメータに大きな変動が生じないことから, 既報で用いた十分水としたセメントペーストの微細構造は, 層間空隙のみで毛管空隙が存在しないといえる。また, 図 4 から, 吸着サイトの幅が高湿度域で 4~5 層であるのが, 中・低湿度域において 2~3 層へ減少していることがわかる。このことは, トバモライトグループの結晶構造が, 14Å→11Å→9Å のように乾燥により層間距離が低下し, 吸着サイトの幅が変化することや<sup>5)</sup>, CSH(I)が乾燥に伴い層間距離が低下し, 40%RH 付近に急激な低下が報告されていることから<sup>6)</sup>, セメントペースト中の C-S-H は, 吸着等温試験中の乾湿プロセスで層間への水分子の出入りとともに層間の吸着サイトの幅が変化していると考えられる。一方で, 層間が乾燥に伴い収縮を生じる際に, 拘束された層が剥離することにより図 2 のような吸着サイトの量の減少が生じるととらえると矛盾が生じない。

以上の観点から, セメントペーストの水蒸気吸着性状を決定しているのは, セメントペースト中の幅と量が変化するカルシウムシリケート層間への吸着現象といえる。

4. まとめ

本検討では, 吸着等温試験から得られたセメントペーストの水蒸気吸着等温線に対して, 拡張 BET 理論を用いたセメントペーストの水蒸気吸着性状の評価手法の一例を示した。

参考文献

- 1) S. Brunauer et al.: Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Amer. Chem. Soc., Vol.60, No.2, pp.309-319 (1938)
- 2) 鈴木四朗, 近藤保: 入門コロイドと界面の科学, 三共出版, 200p., 1994
- 3) R. B. Anderson and W. K. Hall: Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation II, J. Amer. Chem. Soc., Vol.70, No.5, pp.1727-1734 (1948)
- 4) 丸山一平ほか: セメントペーストの乾燥条件下における水蒸気吸着性状の変化, 材料, Vol.62, No.3, pp.219-223 (2013)
- 5) E. Bonaccorsi et al.: The crystal structure of tobermorite 14Å (Plombierite), C-S-H phase, J. Amer. Ceram. Soc., Vol.88, No.3, pp.505-512 (2005)
- 6) P. Bayliss: Further interlayer desorption studies of CSH(I), Cem. Concr. Res., Vol.3, No.2, pp.185-188 (1973)

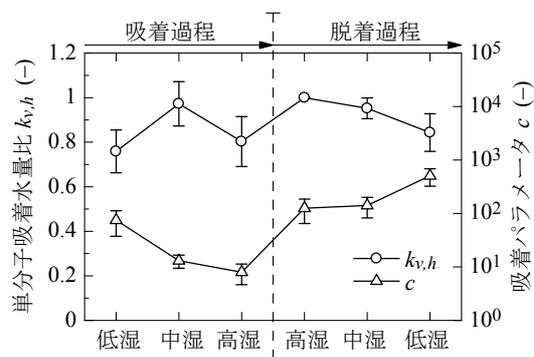


図 3 吸着等温試験中の拡張 BET パラメータの変化 (単分子吸着水量比  $k_{v,h}$ , 吸着パラメータ  $c$ )

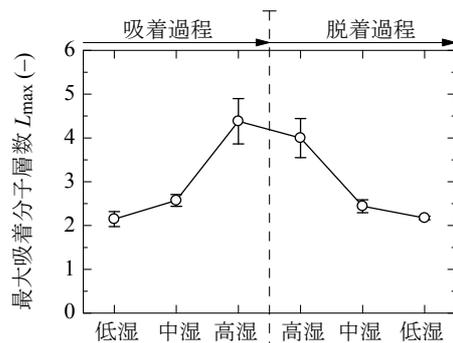


図 4 吸着等温試験中の拡張 BET パラメータの変化 (最大吸着分子層数  $L_{max}$ )