

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2017～2019
課題番号：17K07028
研究課題名(和文) 感温性高分子ゲル/空冷式吸着器による低温再生対応デシカント調湿システムの開発

研究課題名(英文) Development of Desiccant Humidity Control System Driven by Low-temperature Heat Source with Air-cooled Heat Exchanger Type Adsorber Coated with Thermosensitive Polymer Gel

研究代表者

窪田 光宏 (KUBOTA, Mitsuhiro)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：60345931

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：親水性と疎水性がスイッチする感温性高分子ゲルと空冷式吸着器の利用による低温再生対応デシカント調湿システムの構築を目指し、主単量体、合成条件を変化させた感温性高分子ゲルの調製、ならびに調製ゲルの水蒸気吸・脱着現象における平衡、速度特性の把握を行った。実験的検討により、主単量体ごとの高分子ゲルの調製可能条件を決定した。また、調製ゲルの水蒸気吸着における感温性は水相中ほど明確ではないものの、調湿システムの作動条件内で既存吸着材と同等以上の有効水蒸気吸着量を有することを明らかにした。一方、高分子ゲルの水蒸気吸・脱着速度はいずれも小さく、実システムへの組み込みに向け、速度特性改善の必要性を指摘した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、低温熱の利用促進を可能とする低温再生対応デシカント調湿システムの構築を目指し、親水性と疎水性がスイッチする感温性高分子ゲルを新規水蒸気吸着材として応用するための基礎検討を行ったものである。従来、感温性高分子ゲルは水相中での利用を想定した検討が多いなか、水蒸気吸着という気相中での利用を目指し、感温性高分子ゲルの水蒸気吸着平衡特性ならびに感温性を明らかにした点に学術的意義がある。また、実プロセスへの展開を視野に入れ、感温性高分子ゲルの水蒸気吸・脱着速度を定量的に測定・評価した点にも学術的意義がある。

研究成果の概要(英文)：For development of desiccant humidity control system driven by low-temperature heat source, thermosensitive polymer gels were focused as a novel water vapor adsorbent which is installed in air-cooled heat exchanger type adsorber. In this study, we tried to prepare some thermosensitive polymer gels from different monomers under various polymerization conditions and investigate water vapor adsorption equilibrium and kinetics of the prepared polymer gels.

It is found that the prepared polymer gels showed thermosensitivity for water vapor adsorption, but thermosensitivity in dry conditions was weaker than that in liquid water. The prepared polymer gels had an equal or higher effective water adsorptivity compared to conventional adsorbents in the operation conditions of humidity control system. However, water adsorption and desorption rates of the polymer gels were slower than conventional adsorbents, and therefore enhancement of water vapor adsorption was required for the practical system.

研究分野：エネルギー工学，吸着工学

キーワード：感温性高分子ゲル 水蒸気吸着 低温再生 空冷式吸着器 デシカント調湿システム

用いた。容量法では、調製ゲル（約 0.1 g）を 373-393 K で 24 時間、減圧下で保持して再生処理を行った後、自動蒸気吸着量測定装置（Belsorp 18, MicrotracBEL Co., Ltd.）により、吸着温度 298-333 K, 相対湿度 RH=0-95 %の範囲で水蒸気吸着等温線の測定を行った。一方、飽和塩法では調製ゲル（0.1-0.3 g）を 373 K で 24 時間、減圧下で再生を行った後、定温乾燥器内のデシケータに静置した。デシケータには、MgCl₂, KI, KCl の各飽和水溶液を入れて相対湿度を RH=30, 65, 85 %に保持することにより、調製ゲルによる水蒸気吸着を行った。6 時間ごとに調製ゲルの重量を測定し、重量変化が見られなくなった時点吸着平衡と判断した。

(3) 調製ゲルの水蒸気吸・脱着速度の評価

本研究では、図 2 に示す流通式の実験装置を製作し、調製ゲルの水蒸気吸・脱着速度の評価を行った。本装置は吸着管、吸・脱着温度制御部、湿度調整部から構成される。吸着管には管外径 9.53 mm の銅管を用い、管内にガラスビーズ（粒子径：2.5-3.5 mm）を充填するとともに、所定粒子径に分級した調製ゲル（0.2 g）を分散させた。吸・脱着温度制御部は所定の吸着温度ならびに脱着温度に保持した 2 台の恒温槽である。また、流通空気湿度制御部は、湿度調整用の低温恒温槽および恒温槽中に設置されたバブリング容器から構成され、窒素が所定温度に保たれたイオン交換水中を通過することにより、恒温槽温度に応じた飽和蒸気圧が得られる仕組みである。なお、吸着管上流で質量流量計により窒素流量の測定を行うとともに、吸着管入口・出口に設置した温湿度計（HUMICAP HMT-333, VAISALA 製、測定精度±1 %RH, ±0.2 °C）により吸・脱着に伴う湿度変化を計測することで、調製ゲルの水蒸気吸・脱着量を算出した。

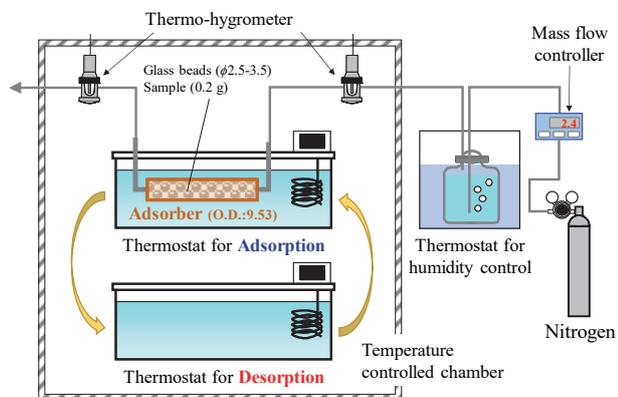


図 2 吸・脱着速度測定装置

4. 研究成果

(1) 感温性高分子ゲルの調製

本研究では 3 種類の主単量体を用いて、架橋剤量、重合促進剤量、重合開始剤量、重合温度、溶媒を変化させて高分子ゲルの調製を行ったが、主単量体ごとに安定した高分子ゲルの得られる条件が異なった。そこで、ゲル生成の可否、安定性も考慮した上で、表 1 の調製条件で高分子ゲルの合成を行い、水蒸気吸着特性の評価を行った。

表 1 感温性高分子ゲルの調製条件

	主単量体	MBAA	TEMED	APS	重合温度	溶媒
NIPA	500-1500	0-250	10-50	1-20	283-323	IEW
DMAEMA	1000	50-600	10-100	1-100	283-323	IEW
NIPMA	1000	0-600	10-100	5-200	303-323	エタノール

注) 主単量体, MBAA, TEMED, APS の単位は [mol/m³]

(2) 調製ゲルの水蒸気吸着平衡特性の評価

図 3 に、主単量体：MBAA=1000 : 200 mol/m³ で調製した NIPA, DMAEMA, NIPMA 各高分子ゲルの 303 K における水蒸気吸着等温線を示す。本図より、いずれの高分子ゲルも相対湿度の増大に伴い、水蒸気吸着量は単調に増加している。また、DMAEMA ゲルにおいて顕著であるが、水蒸気吸着等温線の形状は BDDT 区分による III 型に分類され、調製ゲルと水分子の相互作用が弱いことが示唆された。さらに、NIPA と NIPMA の水蒸気吸着等温線は相対湿度 RH=70 %までほぼ一致している。これは図 1 に示したように、NIPA と NIPMA の構造がほとんど同一であるため、重合後も類似のゲル構造になったことに起因すると推測された。

つぎに、調製時のパラメータが水蒸気吸着に及ぼす影響について、NIPA ゲルを例に示す。図 4 に、ゲル調製時の NIPA, MBAA 濃度と相対湿度 RH=60 %における NIPA ゲルの水蒸気吸着量の関係を示す。本図より、MBAA 濃度 25, 50 mol/m³ では水蒸気吸着量に対する NIPA 濃度の影響は大きくないものの、MBAA 濃度 100 mol/m³ では NIPA 濃度の減少に伴い水蒸気吸着量の増加が見られている。また、いずれの NIPA 濃度においても、MBAA 濃度の増大とともに水蒸気吸着量の増加が見られており、水蒸気吸着に対する MBAA 量の影響が大きいことが示唆された。そこで、NIPA ゲルの相対湿度 RH=60 %での水蒸気吸着量と、NIPA 濃度と MBAA 濃度の和に対する MBAA 濃度の比 ([MBAA]/([NIPA]+[MBAA])) の関係を図 5 に示す。図中には、NIPA ゲルの水蒸気吸着量が NIPA ホモポリマー (MBAA=0 mol/m³), MBAA ホモポリマー (NIPA=0 mol/m³) 各々の吸着量に対して加性を持って表されると仮定した場合の推算値も示す。本図より、NIPA ゲルの水蒸気吸着量は MBAA の初期割合とともに直線的に増加しており、吸着量が MBAA 濃度に大きく依存することが再

確認された。また、実験値と推算値を比較すると、実験値の方が全体的にやや低い値となっているものの、推算値と同程度の傾きを持った直線関係が得られている。このことから、本相対湿度域ではNIPAゲルの水蒸気吸着量はNIPAホモポリマー、MBAAホモポリマーの吸着量の単純和として表されることが示された。

なお、この他、TEMED量、APS量が水蒸気吸着に及ぼす影響についても検討を行ったが、本実験範囲内では重合開始剤、促進剤の影響はないことを確認した。

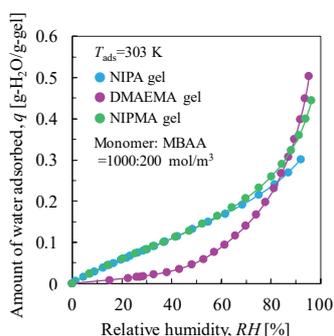


図3 各ゲルの303 Kでの水蒸気吸着等温線

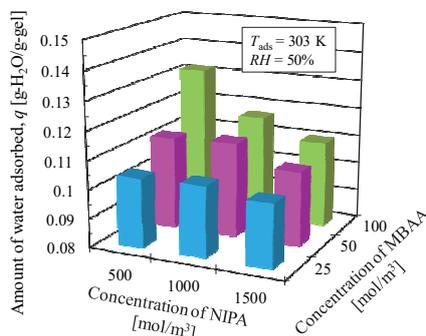


図4 水蒸気吸着量に及ぼすNIPA量、MBAA量の影響

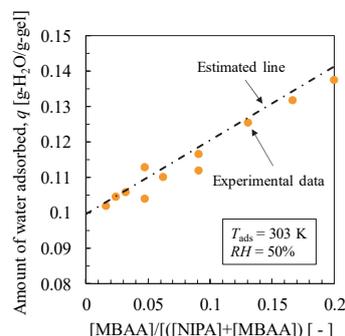
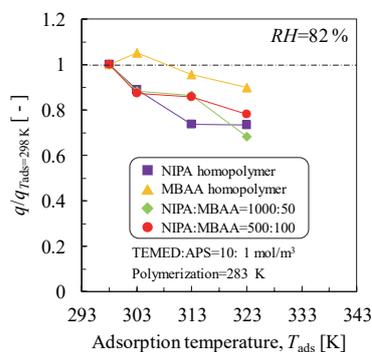
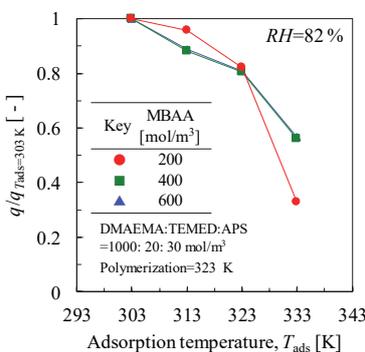


図5 水蒸気吸着量に及ぼすMBAA量の効果

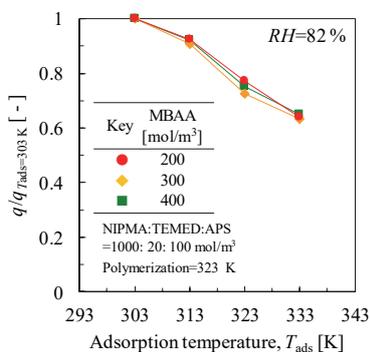
次に、各高分子ゲルの水蒸気吸着について、感温性の評価を行った結果を図6にまとめる。ここで、図6の縦軸は基準温度(NIPAゲル: 298 K, DMAEMAゲル, NIPMAゲル: 303 K)における相対湿度 $RH=82\%$ 時の水蒸気吸着量に対する各吸着温度での水蒸気吸着量の比を表している。なお、NIPAゲルについてはNIPAホモポリマー、MBAAホモポリマーとNIPAゲル間、DMAEMAゲル、NIPMAゲルについてはMBAA濃度の異なる試料間の感温性の比較を行った。図6 a)において、NIPAホモポリマーは298-313 Kの範囲で水蒸気吸着量が減少した後、313 K以上ではほぼ一定値になっており、313 K以下の温度域で温度依存性が見られる。また、MBAAは吸着温度の上昇に伴い水蒸気吸着量が減少しているが、その減少率は小さく、温度依存性は小さい。これらに対して、NIPAゲルではNIPAホモポリマーとMBAAホモポリマーの中間的な挙動を示しており、313 Kまでは緩やかに、313-323 Kでやや大きい水蒸気吸着量の減少が見られる。以上より、NIPAホモポリマー、NIPAゲルは感温性を有するものの、水相中のような顕著な変化は生じないことが明らかになった。一方、DMAEMAゲルについては、323 K以下では緩やかに、そして323-333 Kで急激に水蒸気吸着量が減少しており、水相中におけるLCSTより高温域で感温性が確認された(図6 b))。この傾向はNIPAゲルでも観察されており、気相吸着ではLCSTが液相中より高温側にシフトすることが示唆された。また、MBAA濃度が小さい200 mol/m³の試料では333 Kにおける水蒸気吸着量の減少幅が大きく、MBAAの添加量の増大に伴い感温性が低下することが示された。さらに、NIPMAゲルについては、いずれのMBAA量で調製した試料も、吸着温度の上昇に伴ってほぼ直線的に水蒸気吸着量が減少しており、温度依存性はあるものの、水蒸気吸着に対して明確な感温性を示さないことが確認された(図6 c))。



a) NIPAゲル



b) DMAEMAゲル



c) NIPMAゲル

図6 各高分子ゲルの感温性評価

以上、得られた結果に基づき、調製した各高分子ゲルのデシカント調湿システムへの適用性に関する基礎評価を行った。具体的には、デシカント調湿システムの除湿・再生条件を仮定し、除湿操作と再生操作時における試料の水蒸気吸着平衡量の差である有効水蒸気吸着量を算出して比較を行った。まず、除湿条件として、夏季での運転を念頭に、空気温度303 K、相対湿度 $RH=60\%$ 、 90% の2条件を想定した。一方、再生操作について、本研究では低温再生を目指していることから、323 Kの温度条件を想定した。ここで、試料の感温性のみを考慮した評価を行う際には、相

対湿度一定下で空気温度のみを変化させるのが適当であるが、実プロセスの場合、絶対湿度一定下で温度を変化させると必然的に相対湿度も変化することから、空気温度、相対湿度双方の変化を加味した評価を行った。このため、303 K, RH=60 %の除湿条件では323 K, RH=21 %, 303 K, RH=90 %の場合には323 K, RH=31 %で再生が行われることになる。なお、本評価ではシリカゲル, FAM-Z01についても同様の評価を行い、汎用的な吸着材に対する高分子ゲルの優位性についても検討を行った。図7に、参考としてNIPAゲル, シリカゲル, FAM-Z01の水蒸気吸着等温線を示す。

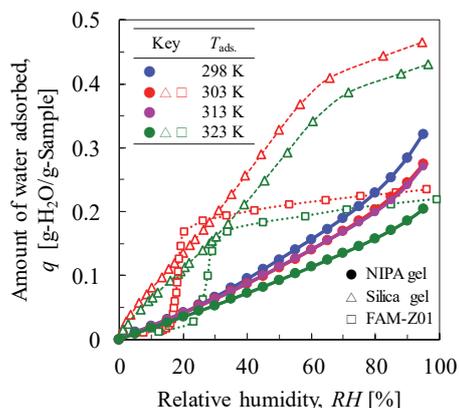


図7 ゲル, 汎用吸着材の水蒸気吸着等温線 (298-323 K)

表2に、高分子ゲル, 吸着材の有効吸着量をまとめる。なお、各ゲルの調製条件はNIPA: MBAA=1000:50, DMAEMA: MBAA=1000:200, NIPMA:MBAA=1000:200である。本評価においては、シリカゲルが中湿度域, 高湿度いずれも優れた水蒸気吸着性能を示している。しかし、DMAEMA, NIPMAも高湿度の運転条件では、シリカゲルと同等~1.25倍の有効水蒸気吸着量を有しており、調湿システムへの適用可能性が示された。今後、さらに高分子ゲルの感温性を強化して有効水蒸気吸着量の増大を図るとともに、高分子ゲルに適したシステム構成の最適設計などを行う必要性が示された。

表2 デシカント調湿システムの作動条件におけるゲル, 吸着材の有効水蒸気吸着量

Sample	NIPAゲル	DMAEMAゲル	NIPMAゲル	シリカゲル	FAM-Z01
除湿: 303 K, RH=60 % 再生: 323 K, RH=21 %	0.104	0.078	0.122	0.258	0.180
除湿: 303 K, RH=90 % 再生: 323 K, RH=31 %	0.190	0.344	0.277	0.276	0.054

有効水蒸気吸着量 [g-H₂O/g-Sample]

(3) 調製ゲルの水蒸気吸・脱着速度の評価

図8に、吸・脱着速度評価の一例として、NIPA, DMAEMAゲル(粒子径125-150 μm)について、絶対湿度16 g-H₂O/kg-DA (303 K, 相対湿度RH=60 %相当)の湿潤窒素を流速1.3 m/sで流通させながら、353 Kで脱着, 303 Kで吸着操作を行った際の吸着率の経時変化を示す。なお、各試料においては吸着平衡量(q_e)がそれぞれ異なるため、各時間における吸着量(q)を吸着平衡量で除した吸着率(q/q_e)を用いることで、試料間の比較を行った。参考として、デシカント調湿システムにも使用される汎用吸着材であるシリカゲルの吸・脱着速度も図中に併示した。

本図より、いずれの高分子ゲルの吸・脱着速度もシリカゲルに比べて遅い様子が見てとれる。たとえば、吸着操作の場合、シリカゲルが約360 sで平衡量に達するのに対し、同時刻においてNIPAゲルは89 %, DMAEMAゲルでは80 %の吸着率であり、吸着平衡到達には600 s以上を要している。一方、脱着操作の場合、脱着率80 %程度までは高分子ゲルの脱着速度はシリカゲルとほぼ同一であるが、それ以上では高分子ゲルの脱着速度が極端に低下し、約360 sで脱着平衡に到達している。なお、吸着操作と脱着操作を比べると、高分子ゲルでは吸着に比べて脱着速度が大きく、この挙動はシリカゲルを含めた多孔質吸着材と同様である。以上の結果を踏まえ、水蒸気の吸・脱着速度の観点から高分子ゲルのデシカント調湿システムへの適用性を評価した場合、高分子ゲルは特に吸着速度が汎用吸着材に比べて小さいため、この点の改善が必須であり、将来的にはゲルの多孔化などによる吸・脱着速度の向上の必要性が示された。

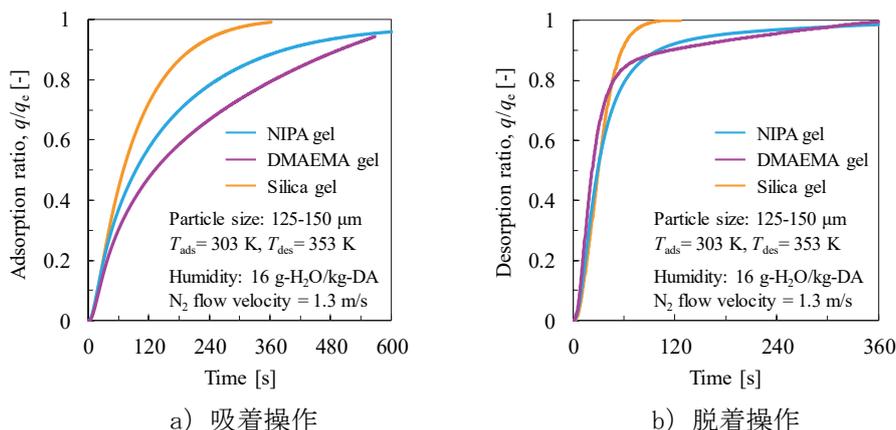


図8 調製ゲル, シリカゲルの水蒸気吸・脱着速度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kubota Mitsuhiro, Mochizuki Takuya, Yamashita Seiji, Kita Hideki, Tokuyama Hideaki	4. 巻 22
2. 論文標題 Water vapor adsorption on poly(N-isopropylacrylamide) gel cross-linked with N, N - methylenebisacrylamide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 100804 ~ 100804
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100804	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 窪田光宏, 望月拓矢, 武内将貴, 山下誠司, 北英紀, 徳山英昭
2. 発表標題 N-イソプロピルアクリルアミドゲルの水蒸気吸着特性
3. 学会等名 第7回潜熱工学シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kubota Mitsuhiro, Nakai Ryosuke, Yamashita Seiji, Kita Hideki, Tokuyama Hideaki
2. 発表標題 Water Vapor Adsorption Behavior of Thermosensitive Polymer Gels
3. 学会等名 第9回潜熱工学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kubota Mitsuhiro, Nakai Ryosuke, Yamashita Seiji, Kita Hideki
2. 発表標題 Water Vapor Adsorption Behaviors of Thermosensitive Polymer Gels for Desiccant Humidity Control System
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----