

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：32663

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K12404

研究課題名(和文) ナノコロイド-高分子コンプレックスに基づく省エネ調湿用ナノ繊維開発

研究課題名(英文) Nano-colloid-polymer complex adsorbent gel fiber for moisture control

研究代表者

清田 佳美 (Seida, Yoshimi)

東洋大学・経済学部・教授

研究者番号：60216504

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：種々のサブミリメートルサイズ内径に調整した片端テーパ付きガラスキャピラリーを適用した二重管ノズルを新たに開発した。この二重管ノズルを用いて、ナノコロイドを高分散した水溶性高分子(アルギン酸、PVA)スラリーから、ナノコロイドを高分散した繊維状ゲルを簡易に合成できること、ならびに繊維構造、合成条件とゲル繊維の水分吸脱着特性について明らかにした。適量のナノコロイド粒子を固定することにより、市販の高性能な調湿用の多孔質シリカゲルと同程度の水分吸・脱着速度並びに容量特性を備える吸着材ができることを明らかにした。吸着モデルによる破過曲線のシミュレーションにより多段階モードの吸着プロセスの存在を把握した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は室温で簡易、かつマイルドな反応条件で高性能な水分吸着材を開発するアプローチとして、水分子吸着性のナノコロイド粒子を高分散した繊維状ゲル吸着材を検討している。その結果、コロイド固定条件や繊維化条件などの吸着材合成条件と水分吸脱着特性を実験的ならびに解析的に明らかにしたもので、その成果は水分吸着材開発に関わる新たな知見を課題を提供するもので学術的意義があると考えている。また、本研究のアプローチによる高性能な吸着材開発は、社会が求める材料のライフサイクルにおける環境負荷の小さな吸着材および調湿技術開発に資するものと考えており、得られた成果は社会的意義があると考えている。

研究成果の概要(英文)：A new double-tube nozzle was developed using a tapered glass capillary with various submillimeter-sized inner diameters. Simple synthesis of the fibrous gel adsorbent with highly and largely dispersed nanocolloids from the slurry of water-soluble polymers mixed with the nanocolloids was demonstrated using the nozzle. The structure, synthesis conditions, and moisture adsorption/desorption characteristics of the gel fiber adsorbents were also clarified. It was revealed that by fixing an appropriate amount of nanocolloid particles, an adsorbent with moisture adsorption/desorption speeds and capacity characteristics equivalent to those of commercially available high-performance porous silica gel for humidity control can be produced. The existence of a multi-stage mode adsorption process was confirmed by simulating the breakthrough curve using an adsorption model.

研究分野：化学工学

キーワード：繊維状ゲル ナノコロイド 吸着 調湿 二重管ノズル

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

吸着材を用いることによって車載用などの高性能空調システムの開発が注目されている。既存の空調システムはコンプレッサーを用いニーズに応じて素早い連続的な調湿制御が可能である一方、エネルギー消費が非常に大きいことから、吸着に基づく調湿に期待が寄せられる。吸着に基づく調湿は省エネであるものの調湿速度や容量に課題がある。現状では、適正な細孔を多数有するシリカゲルが実用的に利用されているものの、拡散現象に支配される多孔質吸着材は吸脱着速度や圧損の課題を同時にクリアする適用が期待される。ナノやマイクロな繊維からなる不織布は比表面積が大きく細かい均一な空隙があることから吸着材応用が期待され多数検討されている。繊維の作成方法には自己組織化法、相分離法、静電防止法など多数知られているが、中でも静電防止法は数十～数百ナノメートル径の高分子ナノ繊維を得ることができる代表的手法である。反面、広く社会実装するには生産性に課題がある。マルチノズル、コロナ放電抑制、液性の精密制御などでスピニング速度の向上を図るアプローチが多数あるものの技術的課題において現状は限界がある。そこで、ソフトな合成条件で、簡易かつ高速に、高性能の繊維状吸着材を合成する手法の開発に期待が寄せられている。

2. 研究の目的

本研究では、量産性のある高容量の繊維状吸着材紡糸プロセスに注目し、紡糸デバイスの開発およびこれを用いて合成した繊維状吸着材の水分吸脱着性能評価を行なって繊維構造と水分制御機能の相関を把握することにより、吸着材の有効性を確認する。コロイド粒子とポリマーの接触によるコンプレックス形成を利用してゲル繊維中にコロイドナノ粒子の高分散、高容量固定を図る。連続的に繊維状吸着材を合成するため、二重管ノズルを利用した調湿用ナノ繊維の紡糸技術の開発を行うとともに、マルチな繊維構造を有する吸着材の合成について検討する。作成した吸着材について、構造分析並びに水分吸脱着性能評価を行い、吸着材構造と水分吸脱着性能の相関並びに有効性について確認するとともに、水分吸脱着性能を評価する数理モデル(シミュレーター)を構築して性能評価を行う。

3. 研究の方法

- 1) 二重管ノズルを利用する紡糸に関する既存研究文献を調査し、紡糸方法の選定およびデバイス構造の決定、作成する繊維の種類、液性などと得られる繊維構造との相関関係に関する情報を収集する。この情報を元にキャピラリーガラスベースで二重管ノズルを備えた紡糸デバイスを設計・作製する。この開発において使用するガラス管プーラーを購入した。
- 2) 文献調査により相分離構造形成が報告されているポリマー溶液を整理し、本課題で検討するポリマー系を選定して紡糸に適用する。この調査ならびに予備実験でPVAとアルギン酸を抽出した。両ポリマー共にシリカコロイド分散液と接触するとゲル化する系を見出している。シリカゲル固定ゲルは、マイクロな多孔質構造がなくとも調湿性能が良いことを事前検討実験で確認している。ポリマーの二層分離系として宇都宮大学、加藤らが開発した手法を適用することとした。
- 3) コロイドナノ粒子(賛成、塩基性、 $\cdot\cdot$)とポリマー溶液でゲル化可能な系を探索し、紡糸に適用する系をスクリーニングした。
- 4) 文献調査等の結果をもとに二重管ノズルを有する紡糸用デバイスを開発した。
- 5) 文献調査により得られた相分離系(ゾル溶液側にPEGを導入)を適用し、比較的径の大きなノズルからマルチ繊維を合成・紡糸することを試みる。作成した繊維はいずれも顕微鏡観察を行って繊維形状を観察する。
- 6) 合成した繊維について細孔構造を分析し、ついで室温における水蒸気吸着・脱着等温線やカラム破過曲線を取得し、水蒸気に対する吸・脱着特性を把握する。
- 7) 吸脱着挙動を測度論的に評価する数理モデルに基づくシミュレータを作成し、得られた水分吸脱着データを解析し、吸着挙動を評価する。

4. 研究成果

1) 二重管ノズルデバイスの作製

宇都宮大学、加藤らの文献を参考にして、繊維ゲル吸着材を合成するための二重管ノズルデバイスを作製した。当初、3Dプリンタを駆使したノズルハウス設計を行ったが、精度が見合わず断念し、アクリルブロックをくり抜いてハウスにする手法を選択した。ノズルはガラス製で、角管(内長1mm)と円管(外径0.8mm、内径0.2-0.6mm)を組み合わせたものを固定する形式のものとした。図1に示す通り、コロイド分散スラリーを良好に流通し紡糸が容易にできるデバイスを得ている。本研究ではこのデバイスを用いて(ゲル化剤を外管に流通して)ナノコロイド固定した粒子状ならびに繊維状ゲル吸着材の作製を試みている。これとは別に、比較のため、反復凍結融解法を適用した多孔質PVA粒子ならびに静電紡糸法によりPVAナノ繊維からなる不織布も作製した。

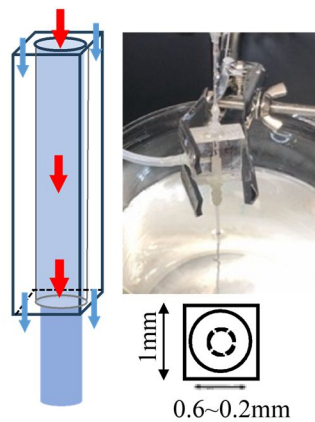


図1 二重管ノズルデバイス

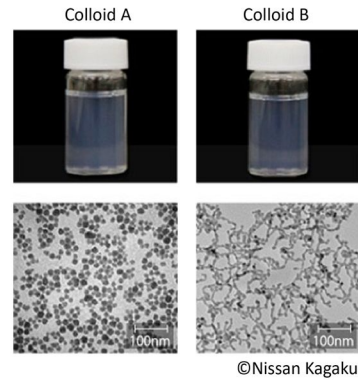


図2 使用したナノコロイド

2) 吸着剤合成

吸着材を構成するゲル成分として文献調査に基づき、PVA とアルギン酸を選択した。ナノコロイドとして日産化学株式会社製のシリカナノコロイド（粒径 20nm~40nm、単分散もしくは数珠状のもの）を用いた（図2）。ゲル合成においては、いずれの高分子も水溶液を調整し、これにシリカコロイドを混合したのち、粒子化もしくは繊維化（紡糸）操作をおこなった。アルギン酸についてはゲル化剤として Ca 水溶液を用いた。PVA 系については貧溶媒に射出することによってゲルかを図った。まず、粒子サイズ、pH、分散性の異なるシリカナノコロイドについて調査し、4 種類のコロイドに絞り込んで選定し、各コロイドと PVA 水溶液の混合実験によりゲル化の有無を調べた。コロイド粒子が連結したコロイドにおいてゲル化しやすい傾向が見いだされた。そこで、コロイド粒子を混合した PVA 水溶液を反復凍結融解操作によってゲル化させ、ゲル構造に及ぼす影響を調べた。その際、温度操作条件を種々変化させて行った。この結果、数珠状コロイドの組み合わせは高分子鎖のバンドル形成が発達する条件においてメソスコピックに多孔性の高いゲルが形成することを見出した。アルギン酸については、コロイド粒子と相互作用し沈澱を生成する程度まで凝集するコンプレックスを形成することを把握した。このほか、Cu、Fe イオンを用いたゲル化の検討を行ったが、水蒸気吸着性能が低い吸着材であることを確認したことにより検討候補から外した。図3に作製した PVA、アルギン酸ゲル吸着材の顕微鏡写真をそれぞれ示す。上述の通り、ナノコロイドを複合することにより反復凍結融解法で作製した PVA ゲルでは微細なゲル粒子からなりマクロにも多孔質構造のゲルを形成する。一方、水系溶媒を用いて二重管ノズルで作製した PVA はゾルに近く、構造が安定な繊維が得られなかった。ゲル化に要する時間が短いことに起因すると考えられた。アルギン酸系では、粒子状のゲルは表面が緻密なゲルを形成した。一方、繊維状ゲルでは図に示すようにコロイドの存在に起因する多孔性の表面構造を形

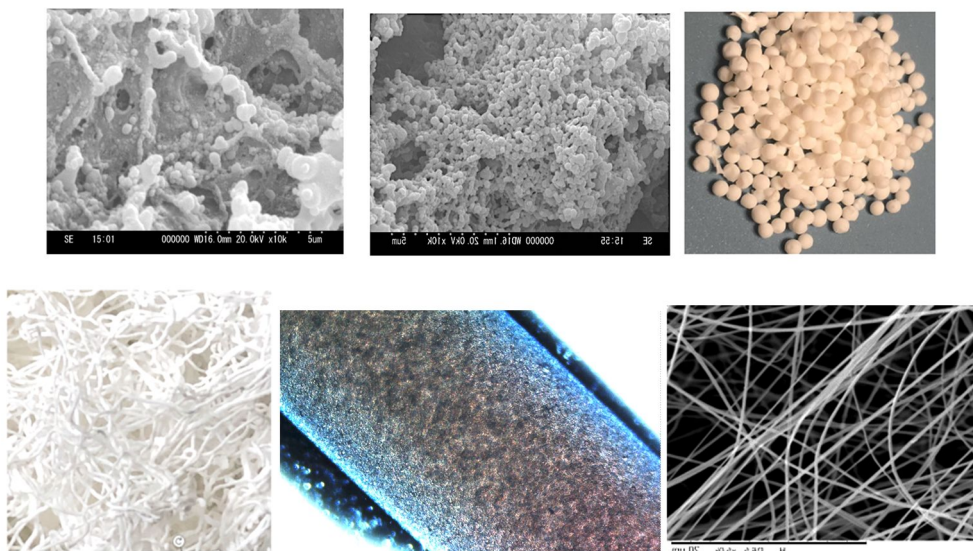


図3 合成したゲル吸着材の外観写真（上段左から、反復凍結融解法 PVA ゲル、ナノコロイド分散ゾルを用いた反復凍結融解法 PVA ゲル、二重管ノズルデバイスを用いて作製したナノコロイド固定アルギン酸ゲル粒子（粒径 400 μ m）、下段左から、繊維状アルギン酸ゲル（繊維径 200 μ m）とその表面光学顕微鏡像、静電紡糸法作製 PVA（繊維径 200nm）

成した。一般的に知られているように、静電紡糸法で作製した PVA 繊維は繊維径 200nm の均質な繊維を形成した。この繊維はこのままでは吸湿と共に溶解するため、グルタルアルデヒドの蒸気に接触させて後架橋することによって不溶化した。

図 4 にコロイドを複合した粒子状および繊維状ゲル吸着材の吸着材表面および断面の SEM/Si-EDX 像を示す。Si

分布を示す EDX 像から、高分子マトリックス内にナノコロイドが高密度に固定されていることが確認できる。文献に基づく二相分離系を適用し、二重管ノズルを利用して形成した剪断場で合成したアルギン酸系の繊維状ゲル(図 4)では、その表面に反応液の流線に沿った筋が多数見られた。コロイド複合系ではマルチ繊維を形成することができなかったが、マルチ繊維を生じうる場が形成されていることが確認できた。

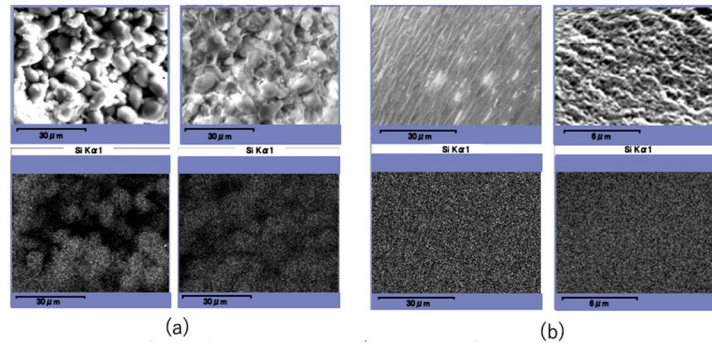


図 4 ナノコロイド固定吸着材の表面および断面 SEM/Si-EDX 像、(a)粒子状アルギン酸吸着材、(b)繊維状アルギン酸吸着材。いずれも左が表面、右が断面像

3) 水蒸気吸脱着特性

図 5 にナノコロイド固定多孔質 PVA 粒子、ナノ繊維 PVA の水蒸気吸脱着等温線を示す。ナノ繊維 PVA については、市販の調湿用吸着材(シリカゲル)の吸脱着等温線を併記した。常温での吸着等温線は類似しており、コロイド固定やナノ繊維化した PVA の等温線は類似している。また、右図に併記した市販の調湿用多孔質シリカゲル(青色)と同様の吸着等温線を示している。吸着容量も同等である。

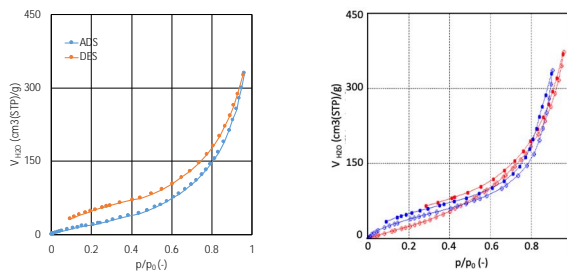


図 5 水蒸気吸脱着等温線(室温)。左図:数珠状ナノコロイド固定多孔質 PVA、右図:ナノ繊維 PVA(コロイドなし)

ナノコロイド複合並びにナノ繊維化の効果について、本研究で構築した自作の水蒸気吸着速度測定装置を用いて回分系による吸着挙動の観測を行った。比較として、市販の調湿用多孔質シリカゲル吸着材について測定した。反復凍結融解法により作製した粒子状多孔質 PVA ゲル(ナノコロイドを

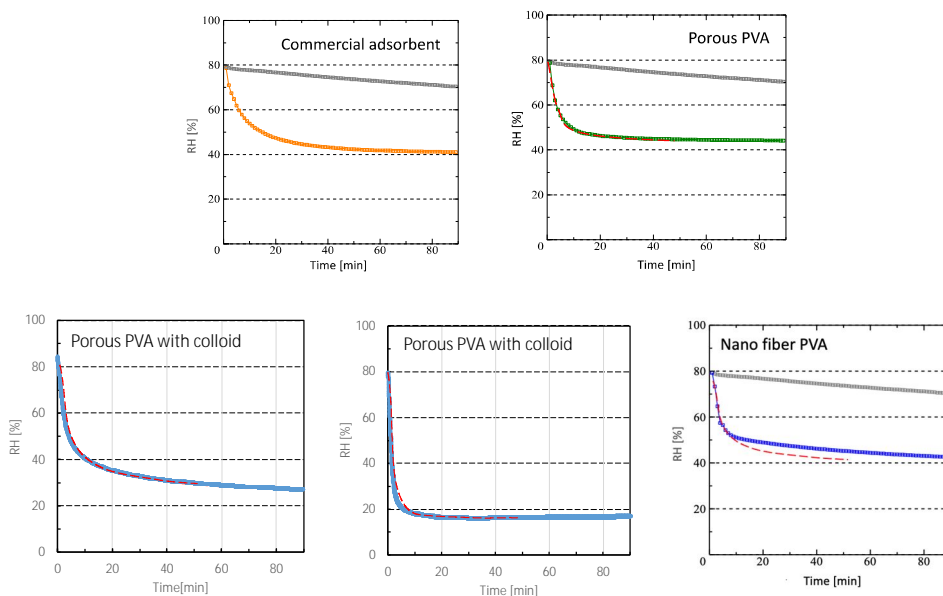


図 6 水蒸気吸着曲線(初期 RH=80%、乾燥吸着材 1g(ナノ繊維のみ 0.1g)、コロイド固定量 20%)。上段左から、市販の調湿用シリカゲル、多孔質 PVA 粒子(コロイド粒子なし)、下段左から、多孔質 PVA 粒子(単分散コロイドナノ粒子固定)、多孔質 PVA 粒子(数珠状コロイドナノ粒子固定)、ナノ繊維 PVA(コロイド固定なし)

固定したものとしいないもの、静電紡糸法により作製した PVA ナノ繊維(ナノコロイドなし) について測定結果の例を図 6 に示す。飽和水蒸気を吸着材と接触し、相対湿度の時間変化をモニターしている。市販のシリカゲル調湿材(左上図)と比較すると、数珠状のナノコロイドを固定した多孔質 PVA とナノファイバー(下図)は湿度を素早く低下させ、吸着速度が速いことがわかる。多孔質 PVA は、初期吸着が速いが、シリカゲルのように湿度速度が遅い。ナノ繊維は表面積が大きく、吸着材内の拡散プロセスが短いことが吸着速度の向上に機能していると考えられる。コロイド混合型の吸着材において、ナノ繊維状吸着材と同等の吸湿性能を示すが脱着速度は遅い。吸着材サイズの微小化は表面積増大と拡散短縮の点で有利であることは自明であり、かつ、調湿においては気体透過の圧損を抑制する必要があることから、極細繊維化は有効な吸着材設計指針である。本検討により、コロイド固定および繊維化の設計指針の有効性を確認できた。図 7 に吸着材の充填カラムを用いた水蒸気吸脱着実験結果を示す。接触する空気の湿度(相対湿度 RH)を種々変えて吸着破過曲線および脱着曲線を取得している。図の右側には市販のシリカゲル調湿材についての結果を比較として示している。コロイド固定により吸着容量が増した結果、破過曲線がシフトしている様子が見られる。破過時間並びに破過曲線の立ち上がり形状から、繊維状吸着材において吸脱着測度が速くなっている。市販品の調湿材と比べて遜色ない性能の吸着材が得られている。特に脱着速度の向上が見られる。ナノコロイド固定吸着材の場合は、ナノコロイドの固定量に応じて吸着容量を増やすことが可能であるため、吸着容量においても市販品以上の性能を得ることが可能である。(固定化量を大幅に増やした吸着材のデータ取得には至らなかったが、今後取得し発表する予定である)

吸着データについて吸着速度モデルのシミュレーション結果との整合を検証した。表 1 にモデルシミュレーションの計算条件(実験系の条件を反映)、図 8 に計算結果(吸着破過曲線および脱着曲線)を示している。総括物質移動係数(KFav)を用いた吸着モデル(線形吸着速度モデル)では、図から明らかなように、破過曲線は単純なシグモイド型となり、実験系の結果と異なる。用いた吸着剤ではマルチモードの吸着プロセスが寄与していると考えられる。特に破過曲線の後半のなだらかな上昇や脱着プロセス後半のなだらかな変化は遅い吸・脱着プロセスの存在を意味しており、吸着材内の拡散が影響していると考えられる。別途デュアルモードの拡散(表面拡散+粒子内拡散)を考慮した吸着挙動のシミュレーションを検討したところ、この傾向ともことなくことを把握しており、適切な吸着制御を行う上で更なる解析による現象理解が課題である。

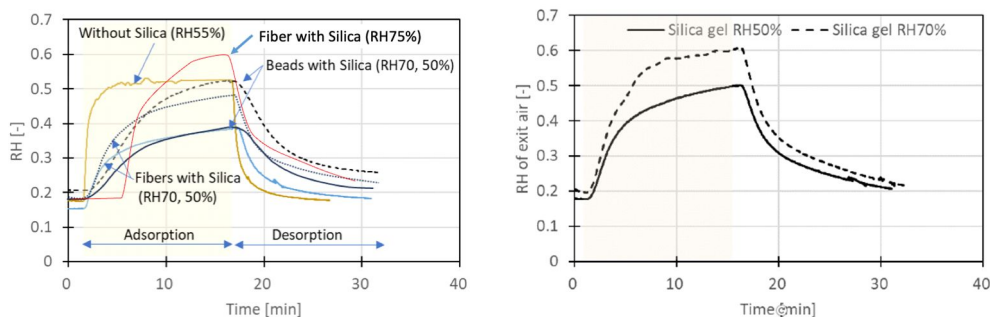


図 7 カラム吸脱着実験結果の例(14mL、3cm 長カラム、25 , 1L/min 調湿水分含有空気流通) 左図: アルギン酸系吸着材(コロイドなし粒子、コロイド固定粒子、コロイド固定繊維) 右図: 市販シリカゲル B 型調湿材

表 1 計算条件(計算条件は実験条件を反映)

	Cal. Parameter				
C0ads=	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
u=	16	16	16	16	16
KL=	100	100	100	100	100
KFav=	0.01	0.02	0.05	0.02	0.02
L=	3	3	3	3	3
Ro=	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
qmax	50	40	40	60	120

(a) (b) (c) (d) (e)

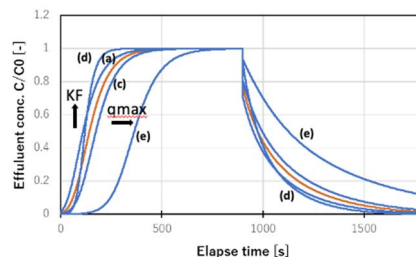


図 8 カラム試験シミュレーション例

謝辞: 本研究を進めるにあたり、宇都宮大学、加藤紀弘先生に二重管ノズルについてご指導頂いた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Seida Yoshimi, Tokuyama Hideaki	4. 巻 8
2. 論文標題 Hydrogel Adsorbents for the Removal of Hazardous Pollutants?Requirements and Available Functions as Adsorbent	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Gels	6. 最初と最後の頁 1-23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/gels8040220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 清田佳美	4. 巻 66
2. 論文標題 ガスセンサーのRH影響の検討	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 東洋大学紀要自然科学編	6. 最初と最後の頁 81-88
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34428/00013471	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 清田佳美	4. 巻 43
2. 論文標題 クライオ条件におけるゲル化のQCM-A 測定	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 工業技術	6. 最初と最後の頁 59-62
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34428/00012425	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 清田佳美	4. 巻 65
2. 論文標題 吸着速度解析演習のための簡易シミュレータ	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 東洋大学紀要、自然科学編	6. 最初と最後の頁 63-77
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34428/00012297	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 清田佳美、小野花梨、徳山英明、古谷英二	4. 巻 63
2. 論文標題 ハイドロゲルナノ繊維の吸脱湿性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 東洋大学紀要	6. 最初と最後の頁 67-75
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoshimi Seida, Noriyoshi Sonetaka, Kenneth E. Noll and Eiji Furuya	4. 巻 14
2. 論文標題 Determination of Pore and Surface Diffusivities from Single Decay Curve in CSBR Based on Parallel Diffusion Model	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Water	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/w14223629	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Yoshimi Seida, Taiga Kaseta, Narihito Ogawa
2. 発表標題 Hygroscopic properties of nano-colloid-immobilizing fiber gels
3. 学会等名 Japan MRS Annual Meeting,
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 清田佳美、加世田大雅、小川成人
2. 発表標題 ナノシリカコロイド分散多孔質吸着材の水蒸気吸着
3. 学会等名 第36回日本吸着学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Chang, T.H.、清田佳美、曾根高、古谷英二
2. 発表標題 有効粒子内拡散係数の吸着量依存性に関する一考察
3. 学会等名 分離技術会2022年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshimi Seida, Taiga Kaseta, Narihito Ogawa
2. 発表標題 Water vapor adsorption by colloid immobilized nano-fiber hydrogel
3. 学会等名 日本MRS年次大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Kaseda, Y. Seida, N. Ogawa
2. 発表標題 Improvement of Moisture Adsorption Performance in PVA Gel
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小山源太、清田佳美、徳山英明、古谷英二
2. 発表標題 PVAハイドロゲル繊維の簡易作成と調湿特性評価
3. 学会等名 分離技術会年会2019
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
研究 分担者	小川 熟人 (Ogawa Narihito) (50611109)	明治大学・理工学部・専任准教授 (32682)	
研究 分担者	鈴木 孝弘 (Suzuki Takahiro) (30192131)	東洋大学・経済学部・教授 (32663)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------