

ドライルーム用除湿機における化学物質の吸着が 除湿能力へ及ぼす影響

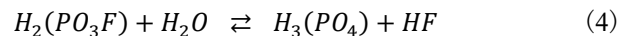
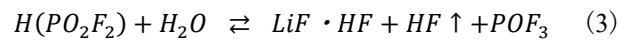
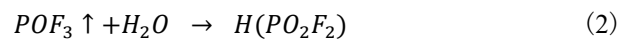
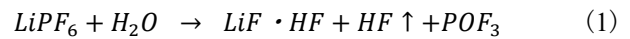
小澤 凌 (新菱冷熱工業)
佐原 亮 (新菱冷熱工業)

服部 美紀 (新菱冷熱工業)

1. はじめに

リチウムイオン二次電池などの製造工程では低露点の環境（以降，ドライルーム）が必要である．リチウムイオン二次電池の電解液に含まれるヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) は，空气中に微量水分が含まれると，(1)～(4)の化学反応によりフッ化水素を生成し，製品の劣化を促進する¹⁾．そのため，ドライルームは室内の露点温度が設計値以下で運用する必要がある．ドライルーム内の露点温度を上昇させる要因の一つに，除湿機の性能低下が挙げられる．ドライルーム用除湿機は一般的に吸着式が用いられ，シリカゲルなどの吸着剤を添着したデシカントロータ（以降，ロータ）が搭載されるが，シリカゲルは吸着質による細孔閉塞や，アルカリによる浸食により劣化していくことが知られている²⁾．本稿では，塩基性化学物質のアンモニア (NH₃) と，リチウムイオン二次電池の正極材の溶剤として使われる N-メチル

-2-ピロリドン (NMP) をシリカゲルが添着されたロータを搭載している除湿機に暴露し，ロータの除湿能力に与える影響を調べた．



2. 実験概要

2.1 実験装置

実験装置の概略を Fig.1 に示す．実験装置は，(1) 除湿システム，(2) 化学物質供給ライン，(3) 測定ラインから構成される．

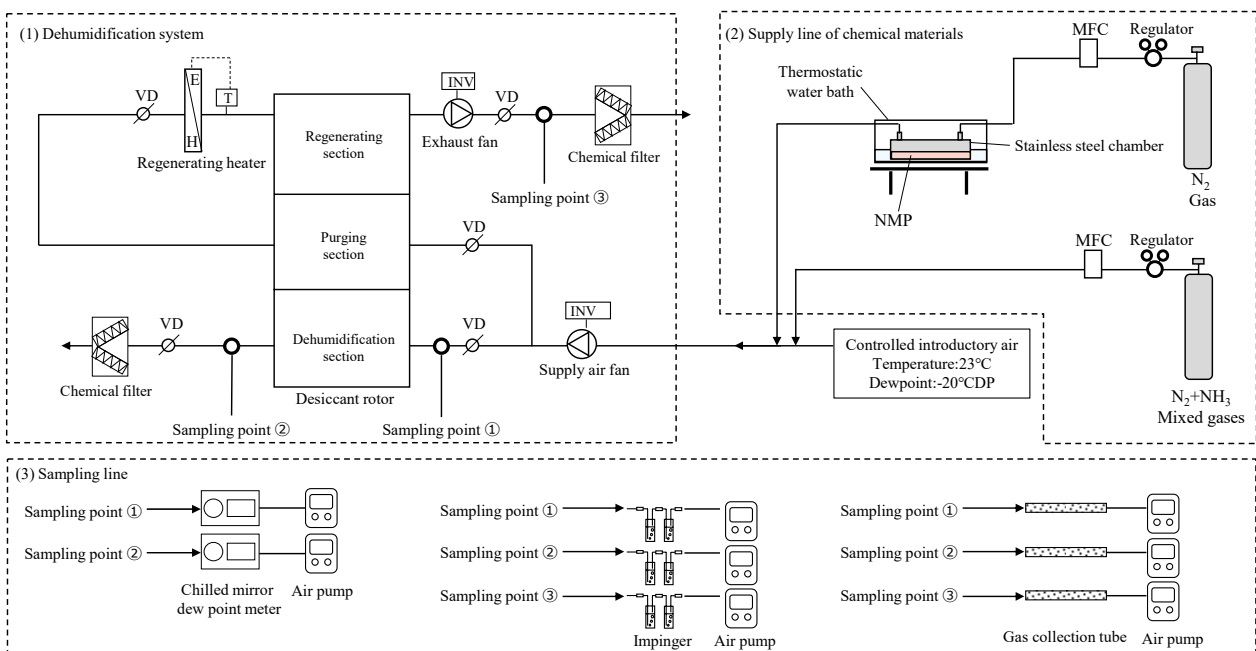


Fig.1 Overview drawing of experimental equipment

(1) 除湿システム

除湿機の仕様および運転条件を Table 1 に示す。除湿機に搭載されるロータは吸着剤にシリカゲルが添着されたものを使用した。ロータ（有効面積：0.243 m²）は除湿セクション（面積：0.152 m²）、パージセクション（面積：0.061 m²）、再生セクション（面積：0.030 m²）の3つのセクションに分割されており、15 rph の回転速度で回転しながら、連続的に除湿を行う。除湿機には乾球温度 23 °C、露点温度-20 °C DP に調節した空気が導入される。各セクションに供給される空気の風量は、除湿セクションが 1,630 m³/h、パージセクションが 333 m³/h、再生セクションが 333 m³/h であり、再生セクションは再生ヒータで 140 °C まで昇温された空気が供給される。

Table 1 Specification of desiccant rotor and Operating conditions of the dehumidifier

Specification of desiccant rotor	Adsorbents	Silica gel
	Dehumidification area	0.152m ²
	Purging area	0.061m ²
	Regenerating area	0.030m ²
	Rotational speed	15rph
Operating conditions of the dehumidifier	Dehumidification air volume	1,630m ³ /h
	Purging air volume	333m ³ /h
	Regenerating air volume	333m ³ /h
	Regenerating Temp.	140°CDB
	Introductory air volume	1,960m ³ /h
	Introductory air Temp.	23°CDB
	Introductory air dew-point Temp.	-20°C DP

(2) 化学物質供給ライン

NH₃ および NMP の供給条件を Table 2 に示す。NH₃ は高圧ガスボンベ（N₂：96%，NH₃：4%）から減圧弁を介して、マスフローコントローラー（MFC）で 1.6 L/min に調節し、給気ファン上流に設けられた測定口から注入される。NMP は水温 75 °C の恒温水槽に設置されたステンレス製の容器（容積：0.00088 m³）に NMP 試薬（純度 99.5 %）を 100 mL 封入し、高圧ガスボンベから窒素（N₂）ガス（純度 99.9995 %）を 4 L/min 流すことでステンレス容器内で気化した NMP と混合させた後、給気ファン

Table 2 Supply conditions of NH₃ and NMP

NH ₃	Supply gas	N ₂ : 96% NH ₃ : 4%
	Supply gas volume	1.6L/min
	Exposure Concentration	2ppm
NMP	Supply gas	N ₂ : 99.9995%
	Supply gas volume	4L/min
	Reagent	NMP:99.5%
	Temp. of thermostatic water bath	75°CDB
	Exposure Concentration	0.5ppm

上流に設けられた測定口から注入される。それぞれのガスは、除湿機への導入空気 1,960 m³/h と混合され、NH₃ は濃度約 2 ppm、NMP は濃度約 0.5 ppm でロータに暴露される。

(3) 測定ライン

露点温度は除湿セクションの出入口に設置した鏡面冷却式露点計（入口側：MICHEL 製 S8000Integrale、出口側：MICHEL 製 S8000RS90）により測定される。NH₃ は、除湿セクションの出入口および再生セクションの出口に設置した超純水を入れた 2 連インピンジャーに、エアポンプを用いて空気を捕集（2 L/min×3 h）した後、イオンクロマトグラフ（サーモフィッシャーサイエンティフィック製 ICS5000）により定量分析される。NMP は、除湿セクションの出入口および再生セクションの出口に設置されたガス捕集管（TENAX TA）に、エアポンプを用いて空気を捕集（0.4 L/min×1 min）した後、加熱脱着 GC/MS（Agilent 製 7890（GC）/5977A（MS）により定量分析される。

2.2 実験方法

実験フローを Fig.2 に示す。Fig.2 (a) に示すフローで NH₃ 暴露量に対する除湿性能の変化を、Fig.2 (b) に示すフローで NMP 暴露量に対する除湿性能の変化を測定した。

(1) NH₃ ガス暴露量に対する除湿性能変化の測定

除湿機を運転してから約 24 h 後、NH₃ ガスの暴露を開始し、所定の時間が経過した後、NH₃ ガスの暴露を終了した。ガス停止後、鏡面冷却式露点計を立上げ、除湿セクション出入口の露点温度を計測した後、露点計を停止した。NH₃ ガスの暴露開始から、鏡面冷却式露点計の停止までを 1 サイクルとし、所定の回数繰り返し行った。任意のサイクルにおける NH₃ ガス暴露開始から終了までを暴露時間 t_{i,NH_3} とし、暴露時間 t_{i,NH_3} と高圧ガスボンベの NH₃ 濃度 c_{NH_3} (4%)、供給量 q (1.6 L/min) から暴露量 M_{i,NH_3} を算出した (Eq. (5))。各サイクルの暴露量の累計を累積暴露量 Mt_{NH_3} とし (Eq. (6))、除湿セクション出口の露点温度との関係を求めた。また、NH₃ ガスのロータへの吸脱着の割合を調べるため、任意のサイクルにおける暴露時間中に除湿セクション出入口および再生セクション出口の NH₃ 濃度を測定した。

$$M_{i,NH_3} = t_{i,NH_3} \times c_{NH_3} \times q \quad (5)$$

$$Mt_{NH_3} = \sum_{i=1}^n M_{i,NH_3} \quad (6)$$

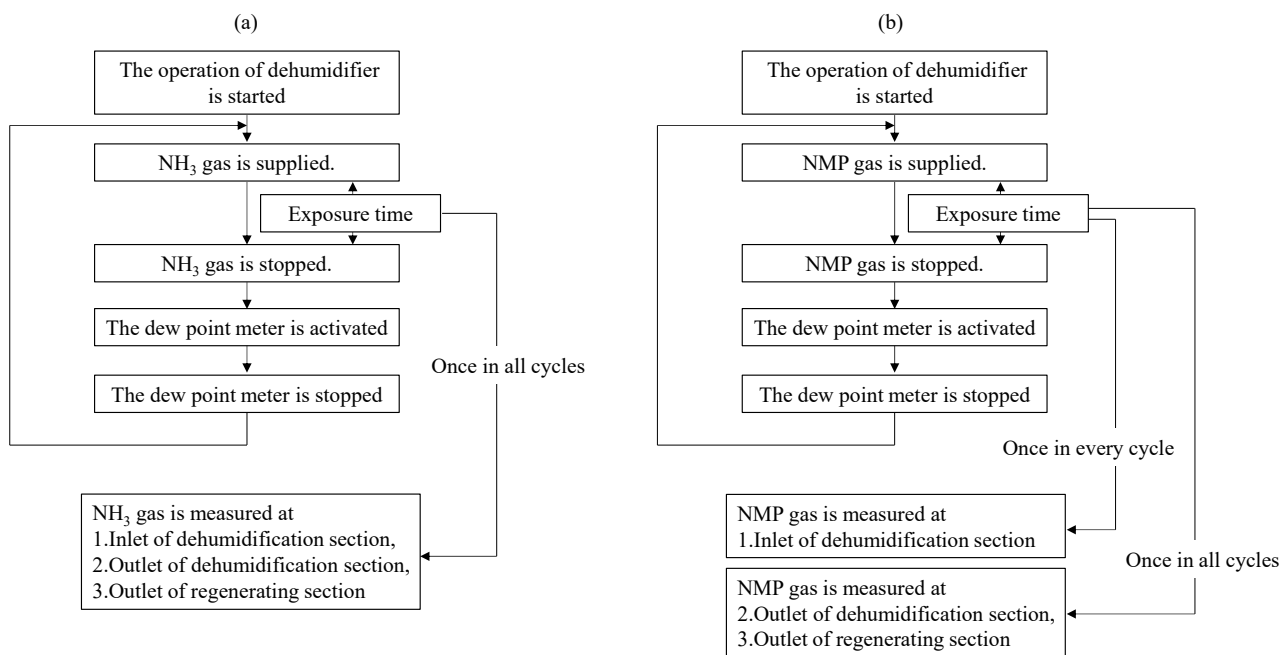


Fig.2 Experimental flow
(a): for NH₃ exposure, (b): for NMP exposure

(2) NMP ガス暴露量に対する除湿性能変化の測定

除湿機を運転してから約 24 h 後、NMP ガスの暴露を開始し、所定の時間が経過した後、NMP ガスの暴露を終了した。ガス停止後、鏡面冷却式露点計を立上げ、除湿セクション出入口の露点温度を計測した後、露点計を停止した。NMP ガスの暴露開始から、鏡面冷却式露点計の停止までを 1 サイクルとし、所定の回数繰り返し行った。任意のサイクルにおける NMP ガス暴露開始から終了までを暴露時間 $t_{i\text{NMP}}$ とし、暴露時間 $t_{i\text{NMP}}$ と暴露濃度 $C_{i\text{NMP}}$ 、暴露風量 Q (1,960 m³/h) から、暴露量 $M_{i\text{NMP}}$ を算出した (Eq. (7))。なお暴露濃度 $C_{i\text{NMP}}$ は、各サイクルにおいて暴露時間中に測定した除湿セクション入口の NMP ガス濃度とした。各サイクルの暴露量の累計を累積暴露量 Mt_{NMP} とし (Eq. (8))、除湿セクション出口の露点温度との関係を求めた。

また、NMP ガスのロータへの吸脱着の割合を調べるため、任意のサイクルにおける暴露時間中に除湿セクション出入口および再生セクション出口の NMP 濃度を測定した。

$$M_{i\text{NMP}} = t_{i\text{NMP}} \times C_{i\text{NMP}} \times Q \quad (7)$$

$$Mt_{\text{NMP}} = \sum_{i=1}^n M_{i\text{NMP}} \quad (8)$$

3. 実験結果および考察

3.1 暴露量と露点温度の関係

NH₃ の累積暴露量に対する、除湿セクション出口の露点温度変化を Fig.3(a) に、NMP の累積暴露量に対する、除湿セクション出口の露点温度変化を Fig.3(b) に示す。また、それぞれの露点温度を絶対湿度に換算したものを Fig.4 に示す。暴露開始時はどちらも除湿セクション出口の露点温度は -67.8 ~ -67.6 °CDP であったが、NMP の累積暴露量が増加すると、それに伴い露点温度は上昇し、暴露終了時 (累積暴露量: 約 2,270 g) 露点温度は -61.9 °CDP まで上昇した。一方、NH₃ の累積暴露量の増加に対して、露点温度の変化は横ばいであり、暴露終了時 (累積暴露量: 約 490 g) の露点温度は -67.8 °CDP と、暴露開始時からほとんど変化が見られなかった。なお、除湿セクション入口の露点温度は図示されていないが、-19.5 ~ -20.5 °CDP であり、概ね所定の値 (-20 °CDP) であった。

3.2 ロータへの吸脱着量

Table 3 に除湿セクション出入口および再生セクション出口における NH₃ と NMP の質量流量を示す。除湿セクション出口の質量流量はどちらも低く、暴露されたガスのほとんどは一度ロータに吸着されていることがわかる。除湿セクション入口に対する再生セクション出口の質量流量の割合は、NH₃ が約 79 %、NMP が約 1 % であり、吸着した NH₃ の多くが再生セクションで高温の空気により脱着されているのに対し、NMP はロータに多く残存していると考えられる。

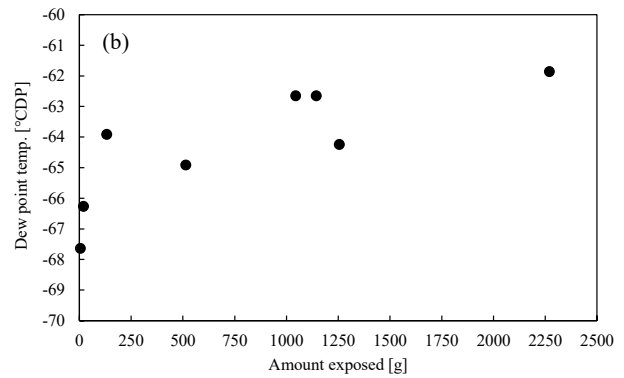
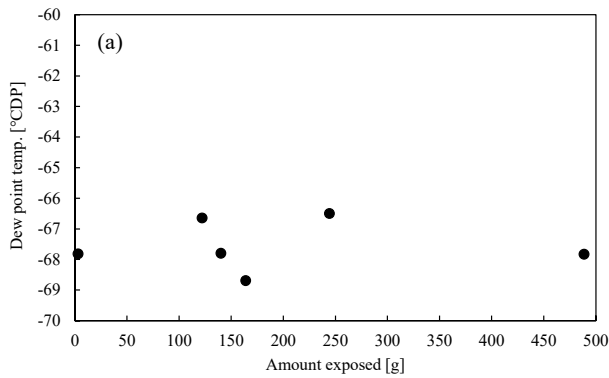


Fig.3 Dewpoint temp. at outlet of dehumidification section
(a): for NH₃ exposure, (b): for NMP exposure

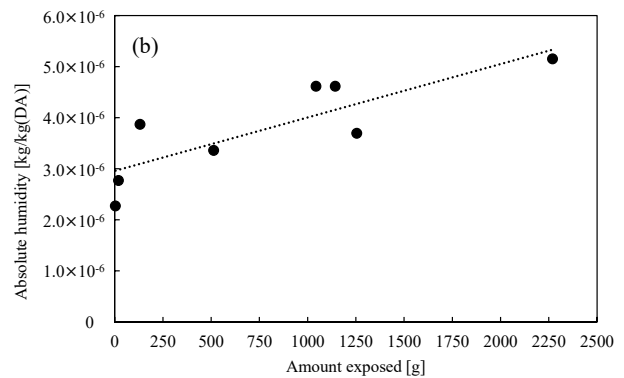
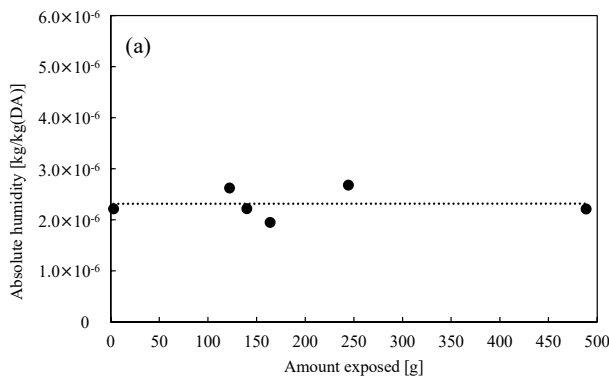


Fig.4 Absolute humidity at outlet of dehumidification section
(a): for NH₃ exposure, (b): for NMP exposure

Table 3 Mass flow rate of NH₃ and NMP

	NH ₃	NMP
Inlet of dehumidification section	2.1g/h	4.3g/h
Outlet of dehumidification section	0.0003g/h	<0.2g/h
Outlet of regenerating section (Ratio to inlet of dehumidification section)	1.7g/h (79%)	0.05g/h (1%)



NMP の沸点は 202 °C と再生ヒータの設定温度 (140 °C) より高いため、再生セクションで脱着されず、細孔を閉塞させることにより除湿性能低下の原因になったと考えられる。NH₃ とシリカゲルは Eq. (9) で示される中和反応により、水に比較的溶けやすいアンモニウム塩を生成することが知られている³⁾。アンモニウム塩が溶出した場合、その分のシラノール基が減少し、除湿性能が低下すると考えられるが、ドライルーム用除湿機ではロータに存在する水分量が小さく、また、吸着された NH₃ は再生セクションですぐに脱着されるため、アンモニウム塩は溶出されず、除湿性能が低下しなかったと考えられる。

4. まとめ

本稿では、シリカゲルが添着されたロータを搭載するドライルーム用除湿機に、NH₃ および NMP を暴露し、それぞれの化学物質が除湿性能に与える影響を調べた。NMP は累計暴露量が増加すると、それに伴い除湿性能は低下したが、NH₃ は累積暴露量が増加しても、除湿性能に変化は見られなかった。

化学物質の暴露による除湿性能への影響の大きさは、化学物質の種類、量の他に、除湿機の運転条件などが関係する。特に再生ヒータの設定温度が低くなると、化学物質の脱着量が減り、除湿性能への影響が大きくなると考えられる。

NOMENCLATURE

- Mi_{NH_3} : NH₃ exposure in any cycle, g
- ti_{NH_3} : NH₃ exposure time in any cycle, h
- c_{NH_3} : NH₃ concentration in gas cylinder, ppm
- q : Gas cylinder air volume, L/min
- Mt_{NH_3} : NH₃ cumulative exposure, g
- Mi_{NMP} : NMP exposure in any cycle, g
- ti_{NMP} : NMP exposure time in any cycle, h

$C_{i_{\text{NMP}}}$: NMP concentration at inlet of dehumidification section, ppm

Q : Introductory air volume, m^3/h

Mt_{NMP} : NMP cumulative exposure, g

REFERENCES

- 1) W. Jin, A. Sakai, H. Okano, "Study on Energy Saving of Super-low Dew Point Dehumidifier for Dry Room", Trans. of the JSRAE vol.29, No.1(2012), pp.81-88.
- 2) H. Yoshida, Handbook on Porous Adsorbents, Fuji Technosystem Co., (2005), pp. 166.
- 3) 羽場 真一, "半導体集積回路プロセス用研磨剤の開発", 高知工科大学, 博士論文., (2004)