

氏名	陸 春因
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 23 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科専攻	秋田県立大学大学院システム科学技術研究科 博士後期課程総合システム科学専攻
学位論文題目	
指導教員	教授 <u>尾藤 輝夫</u>
論文審査委員	主査 教授 <u>尾藤 輝夫</u>
	副査 准教授 <u>金澤 伸浩</u> 准教授 <u>境 英一</u>
	教授 <u>寺境 光俊</u> (秋田大学)

## 論文内容要旨

Hydrogel is a soft material with a structure similar to natural biological tissue. It is soft, stretchable and has good biocompatibility. Therefore, hydrogels have received extensive attention as carriers for next-generation flexible wearable devices. However, conventional hydrogels typically lack mechanical properties and functionalities such as toughness, anti-freeze property, adhesion, and self-healing, which will not meet the needs of wearable devices for signal stability, durability, low-temperature adaptability, and so on. Based on the above problems, this thesis designs and develops conductive hydrogels with high toughness, anti-freeze property, adhesion, and self-healing ability, and investigates in detail their application as flexible sensors. The specific research is divided into the following parts:

In chapter 1, the research background, the application and limitations of hydrogels in sensors, the current status of research on tough hydrogels and functional hydrogels, and the purpose of this

research are introduced.

In chapter 2, the properties of experiment materials, as well as experimental methods and characterizations are presented.

In chapter 3, to address the challenge of toughness, ionic conductive hydrogels have been crosslinked by carboxymethyl cellulose and phytic acid via a simple one-pot approach. The unique double crosslinked microstructure ensures that the hydrogel has favorable mechanical performance, resilience (93%, similar to natural resilin), and recovery (20 min, after 7 cycles at 300%) along with less residual strain (6.7%, after 20 successive cycles at 125%). The hydrogel also exhibits outstanding ionic conductivity (6.0 S/m). The combined mechanical performance and ionic conductivity of the prepared hydrogel results in its remarkable performance when used in sensors. The hydrogel-based sensor displays superior sensitivity (GF of 2.86, at a strain of 600%), stability and durability towards both tensile and compressive deformation. In practical applications, the sensor demonstrates a broad strain window to detect both large and very small human activities, showing the excellent potential of this hydrogel in sensing and flexible devices. The approach in this work has also been optimized to potentially allow for large-area, low-cost fabrication.

In chapter 4, a novel anti-freezing system based on ice structuring proteins and  $\text{CaCl}_2$  was introduced to enable a conductive hydrogel with low-temperature adaptability. Both formation of ice nuclei and ice growth of the hydrogel at sub-zero temperature could be inhibited. Supported by the anti-freeze system, the hydrogel revealed good flexibility (890% at  $-20^\circ\text{C}$ ), recovery and conductivity (0.50 S/m at  $-20^\circ\text{C}$ ) at both room temperature and sub-zero temperature. The

low-temperature adaptability enabled the hydrogel to be used as strain and temperature sensors at both room temperature and sub-zero temperature. The anti-freeze system in this work is expected to open up a new avenue to promote the conductive hydrogel with low-temperature adaptability.

The purpose of chapter 5 is to address two existing challenges. One is to achieve the balance of mechanical properties, adhesion, and self-healing ability in hydrogel used in wearable devices. The other is to use mature products as raw materials and simplify the preparation process of adhesive hydrogels, so as to make it possible for large-scale industrial production. A novel PAA/Fe/PVP hydrogel has been prepared by a simple one-step radical polymerization to meet the above requirements. As the main component of adhesives in daily life, PVP is used to improve the adhesion of the hydrogel. The adhesion as high as 64kPa is achieved in the hydrogel. The adhesion can also withstand multiple uses due to the good mechanical properties of the hydrogel. Furthermore, the hydrogel displays outstanding self-healing ability in terms of both mechanical properties and conductivity. Because of the good mechanical properties, robust adhesion and rapid self-healing ability, the hydrogel-based sensors have demonstrated stability, accuracy and reliability in real-time monitoring of subtle facial micro-expressions and large human activities. In addition, the method uses mature products as raw materials, and the preparation process is simple, so it has the potential for large-area and low-cost production.

In chapter 6, the present study is summarized.

論文提出者氏名	陸 春因	
論文題目	Design and Preparation of Functional Hydrogels and Their Application in Sensors (機能性ヒドロゲルの設計と調製およびセンサーへの応用)	
指導教員	尾藤輝夫	
論文審査委員	主査 教授 尾藤 輝夫  副査 准教授 金澤 伸浩  准教授 境 英一  教授 寺境 光俊  (秋田大学)	

## 論文審査結果要旨

本論文は、高靱性、耐凍結性、接着性、自己修復性を有する導電性ヒドロゲルを設計・開発し、フレキシブルセンサーとしての応用を検討することを目的としており、全6章で構成されている。

第1章では、導電性ヒドロゲルに関する既存の研究から本研究の背景を述べ、本研究の目的を示している。第2章では、用いた材料とその特性、ならびに実験方法と評価方法について説明している。第3章では、ヒドロゲルにダブルネットワーク構造を導入し、そのユニークな構造により良好な機械的性質を示すことを明らかにしている。また、このヒドロゲルが優れたイオン伝導性を有することを示し、良好な機械的性質とイオン伝導性を兼ね備えているため、センサーとして使用する場合、優れた感度、安定性および耐久性を示すことを明らかにした。第4章では、氷構造化タンパク質と  $\text{CaCl}_2$  を用いた新しい凍結防止システムをヒドロゲルに導入することで、低温適応性の実現を図っている。これにより、室温と氷点下の両方で良好な柔軟性と回復性、導電性を達成できている。このヒドロゲルが室温と氷点下の両方でひずみと温度のセンサーとして使用可能なことを示した。第5章では、ヒドロゲルが有する2つの課題の解決に取り組んでいる。一つ目の課題は、ウェアラブルデバイスに用いられるヒドロゲルにおいて機械的性質、接着性、自己修復性のバランスを実現することであり、もう一つは、一般的な製品を原料として使用し、接着性ヒドロゲルの調製プロセスを簡素化することで、大規模な工業生産を可能にすることである。これらの要求を満たすため、新規 PAA/Fe/PVP ヒドロゲルを作製しており、このゲルで高い接着性を得ている。また、その良好な機械的性質により、複数回の使用に耐えることができる接着性を実現している。さらに、このヒドロゲルは機械的性質と導電性の両面において優れた自己修復性を示すことを明らかにしており、これを用いたセンサーが安定性、精度、信頼性に優れることを実証した。また、その作製方法は大面積・低コストでの生産が可能であり、工業生産の可能性を示唆している。第6章は結論であり、本研究を総括している。

本論文は学術的、工学的価値が高く、開発した機能性ヒドロゲルの優れたセンサーへの応用性は、同分野のさらなる発展に寄与するところが少なくない。また、研究業績として、査読付国際学術論文3編、国際会議1件、国内会議1件を公表している。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。