

氏名	ちん はくい 陳 柏屹
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成29年03月22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	Preparation of Functionally Integrated Device with Superwettability and its Applications (超湿潤性を有する機能統合デバイスの創製とその応用)
指導教員	教授 <u>邱 建輝</u>
論文審査委員	主査 教授 <u>邱 建輝</u> 副査 教授 <u>水野 衛</u> 准教授 <u>金澤 伸浩</u> 教授 <u>倪 慶清</u> (信州大学)

論文内容要旨

近年、船舶事故などによる海洋汚染および工場などからの排水処理における油水分離技術の重要性が高まっている。現在の主な油水分離技術として、分解法ならびに凝固法、物理分離法が挙げられる。その中で、物理分離法は親油性繊維などの湿潤性表面を用いた油水分離技術である。物理分離法の課題として、汚れによる油水分離機能の低下および再利用が困難といった点が挙げられる。そのため、自浄性を有する超湿潤性表面を用いた油水分離技術が報告されている。しかしながら、超湿潤性表面の作製技術においては、表面構造の脆弱性ならびに作製方法の複雑さ、高いコストが課題として挙げられている。

以上の背景を踏まえ、本研究では優れた超湿潤性表面の作製を目的として、超湿潤性を有する3種類のデバイスを作製して、その表面性状を評価するとともに油水分離技術への適用について検討している。本論文は全6章で構成されている。

第1章は緒論であり、これまでの油水分離技術および超湿潤性の定義について述べている。さらに超湿潤性表面の作製方法と油水分離技術への応用について、既存の研究報告を調査して、その問題点を明らかにするとともに本研究の目的を述べている。

第2章では、本研究で用いた材料であるアクリルアミドならびにN,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、多孔質ニッケル、炭酸カルシウムナノ粒子、スプレー接着剤、シラン、キャンドル、ステンレス製メッシュ、石英ガラスなどについて説明している。さらに、超湿潤性表面を有する機能統合デバイスの作製として、ヒドロゲル/多孔質ニッケルデバイスの作製方法について説明している。機能統合デバイスの作製は、アクリルアミドとN,N'-メチレンビスアクリルアミドを混合後、架橋剤としてのN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを加えた後、多孔質ニッケル

ルを浸漬させることでヒドロゲル/多孔質ニッケルデバイスを作製している。次に“ペイント+接着剤”法を用いたロバスト性を有した超湿潤性表面の作製方法について述べている。“ペイント+接着剤”法はシラン処理した炭酸カルシウムナノ粒子をエタノール溶液に分散後、接着剤で処理した基質に塗布することより超疎水性表面を作製する方法である。“ペイント+接着剤”法を適用した基質には、スライドガラスならびにポリテトラフルオロエチレン板、木板、アルミニウム板、ステンレス製メッシュ、紙、ガーゼを用いている。光透過性およびロバスト性を有した機能統合デバイスの作製では、Candle soot 法および化学気相成長法を用いている。Candle soot 法で基質表面を粗い表面とした後、化学気相成長法により二酸化ケイ素を結合させる。その後、焼成して基質表面にシリカシェルを形成している。最後にシランを表面に付着させることによって、試料表面に超疎水性を付加している。本章では、デバイスの作製方法以外に各デバイスの湿潤性ならびに自浄性、ロバスト性の評価方法などについても説明している。湿潤性は試料表面に滴下した水の接触角を接触角測定装置により測定することで評価している。さらに油水分離技術への適用を検討するために実施した油水分離試験についても説明している。また、作製した基質表面の観察に用いた走査型電子顕微鏡および油中含水量の測定に用いた全有機体炭素計およびカールフィッシャー水分計についても述べられている。

第3章では、油の付着に起因するデバイスの油水分離機能の低下を解決するため、作製したヒドロゲル/多孔質ニッケルデバイスについて説明している。基質として用いた多孔質ニッケルにヒドロゲルを被覆することにより、その表面湿潤性は親水性から超親水性に変化すること、水中超疎油性になっていることを明らかにした。さらに、ジクロロメタンならびにトルエン、ヘキサン、食料油の各種油と水の混合液を対象とした油水分離試験を上述の機能統合デバイスにおいて実施した結果、すべての条件において、分離効率は98%以上であり、作製したデバイスは高い油水分離効率を示している。なお、分離効率は分離前後の油の体積比をもとに算出している。また、ジクロロメタン/水の混合物における繰り返し油水分離試験の結果として、分離効率は97%以上であり、油水分離中においてデバイスを通過する混合液の流速変動も少なく、おおよそ0.38 m/hであった。以上のことから、作製した機能統合デバイスは油水分離効率が高く、再利用可能であることを示している。さらに、機能統合デバイスの応用的な使用方法として、デバイスを磁力によって移動させることで油面に浮遊する微量な水を回収する方法について提案している。

第4章では、超湿潤性表面の脆弱性および汚れの付着による油水分離機能の低下を克服するため、“ペイント+接着剤”法を用いた超疎水性表面およびその表面を有する機能統合デバイスを作製した。作製した表面を走査型電子顕微鏡により観察した結果、炭酸カルシウムナノ粒子の付着により粗い表面が形成されていることが分かった。さらに、シラン処理した炭酸カルシウムナノ粒子の効果によって、表面に滴下した水の接触角は151.7°であり、“ペイント+接着剤”法によって超疎水性表面を形成できることを明らかにしている。作製した超湿潤性表面における油下超疎水性を評価するため、基質をヘキサンに浸漬した後、水滴の様子を観察した。その結果、基質の表面を水滴が滑り落ちたことから、“ペイント+接着剤”法による油下超疎水性表面の形成を明らかにしている。さらに、基質に粉塵をふりかけ後、同様に水を滴下した結果、水滴および粉塵がともに流れ落ちたことから、自浄性能が付加されていることも確認している。基質表面のロバスト性を検討するため、作製した試料に自作の磨耗装置を用いて磨耗試験を実施したところ、表面構造が強固となっていることが示唆された。また、磨耗試験中における水滴の接触角は153°以上であり、超疎水性を維持したことから、“ペイント+接着剤”法によってロバスト性の高い基質表面を形成できることが分かった。さらに、上述の表面を有する機能統合デバイスを作製後、ジクロロメタンならびにトルエン、ガソリン、クロロホルムを対象とした油水分離試験を実施した結果、含水量はそれぞれ115 ppm、55 ppm、90 ppm、150 ppmであり、すべて低い値を示している。

また、クロロホルムは水と親和性が高いため、油中含水量は大きくなる傾向であった。デバイスの再利用について検討するため、ジクロロメタン/水の混合物における繰り返し油水分離試験を実施した結果、油中含水量の変動は小さく、おおよそ 140 ppm であった。デバイスを通過する混合液の流速変動も小さく、おおよそ 1.48 m/h であった。このことから、デバイスは再利用可能であることが示唆された。以上から、提案した“ペイント+接着剤”法によって、ロバスト性および自浄性を有する超疎水性表面および機能統合デバイスが作製できることを明らかにしている。

第 5 章では、超湿潤性材料の応用範囲を広げるため、透明かつロバスト性を有した超疎水性表面の作製に着目している。従来の Candle soot 法のみで作製された基質表面は脆弱であるが、化学気相成長法を組み合わせた方法により、強固なシリカシェル表面形成を試みている。走査型電子顕微鏡による表面観察から、シリカシェルが実際形成されていることを確認している。また、作製した基質表面は水およびエタノール液中において光透過性を有していることを明らかにしている。なお、基質表面はシランを塗布することで超疎水性を付加しており、滴下した水の接触角は 151.6°であった。作製したシリカシェルのロバスト性を検討した結果、従来法に比べて、提案手法の表面はロバスト性が向上していることを明らかにしている。ステンレスメッシュを基質として、提案手法による超湿潤性表面を持つ機能統合デバイスを作製した後、第 4 章と同様にクロロメタンならびにトルエン、ガソリン、クロロホルムを用いた油水分離試験を実施した結果、高い分離効率を示している。さらに繰り返し油水分離試験における油中含水量の変動および油中含水量が小さいことが分かった。油水分離試験における混合液の流速変動も小さく、おおよそ 1.0 m/h であった。したがって、上述の機能統合デバイスは再利用可能であることが示唆されている。

第 6 章は全体の結論であり、本研究で得られた結果および知見を纏めている。本研究は、優れた超湿潤性表面の作製を目的として、超湿潤性表面を有する 3 種類の機能統合デバイスを作製して、その表面性状を評価するとともに油水分離技術への適用について検討した。作製したデバイスは優れた超湿潤性と油水分離効率などを有することが認められた。本研究で得られた成果は、超湿潤性表面の作製技術のみならず油水分離技術の発展に寄与できると期待される。

論文提出者氏名	陳 柏屹
論文題目	Preparation of Functionally Integrated Device with Superwettability and its Applications (超湿潤性を有する機能統合デバイスの創製とその応用)
指導教員	邱 建輝
論文審査委員	主査 教授 <u>邱 建輝</u> ㊦ 副査 教授 <u>水野 衛</u> ㊦ 准教授 <u>金澤 伸浩</u> ㊦ 教授 <u>倪 慶清</u> ㊦ (信州大学)

論文審査結果要旨

本論文は、優れた超湿潤性表面の作製を目的として、様々な超湿潤性表面を有するデバイスを作製して、その表面性状を評価するとともに油水分離技術への適用について検討したものである。論文は全6章で構成されている。

第1章は緒論であり、これまでの油水分離技術および超湿潤性表面について、既存の研究報告から本研究の背景を述べ、その問題点を明らかにするとともに本研究の目的を示している。第2章では、各超湿潤性デバイスの作製に用いた材料および評価方法について述べている。第3章では、水中超疎油性表面を形成したヒドロゲル/多孔質ニッケルデバイスの作製と油水分離処理への適用について検討している。作製したデバイスを用いた油水分離試験では水と油の分離効率が98%以上となり、高い分離効率を示した。第4章では、磨耗試験および油水分離試験の後においても水滴接触角が 151° 以上となる超疎水性表面のデバイスを作製した。油水分離処理への適用を評価した結果により、高い油水分離効率を示した。さらに、デバイス表面の脆弱性および油水分離中における分離効率の低下について提案手法で抑制可能であることを示した。第5章では、超湿潤性表面の作製を簡易化するため、Candle soot法と化学気相成長法との組合せ手法を提案し、従来よりも強固な表面構造をシリカ層の形成により実現した。また、作製した油水分離デバイスは高い油水分離効率を示し、かつ再利用も可能であることが認められた。さらに、作製した超湿潤性表面は光透過性を有していることも明らかにした。第6章は、本論文全体の結論となっており、本研究で得られた結果および知見をまとめている。

本論文は学術的、工学的価値が高く、その研究成果は、超湿潤性材料のみならず、油水分離技術の発展に寄与できると考えられる。また、研究業績として、査読付国際学術論文3編、国際会議発表2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。