



Title	Effective Separation of Diluted Pollutants Using Monolithic Microhoneycombs [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	吉田, 誠一郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12801号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65463
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Seichiro_Yoshida_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 吉田 誠一郎

	主査	教授	増田 隆夫
審査担当者	副査	教授	福岡 淳
	副査	教授	向井 紳

学 位 論 文 題 名

Effective Separation of Diluted Pollutants Using Monolithic Microhoneycombs
(マイクロハニカム構造体を用いた希薄有害物質の高効率分離)

吸着、イオン交換、吸収などに代表される分離技術は希薄な状態で存在する有害物質を分離するために広く用いられている。これらの機能を示す分離材料は主として粒子状に成型され、これを充填した固定層による連続操作が工業的に広く用いられている。材料の分離能を向上させる手段として、活性点までのアクセス距離(拡散距離)を短縮する事が挙げられる。粒子状材料においては、粒子の直径を小さくすることによりこれが達成可能である。しかしながらそのような小さな粒子を充填した固定層では、流体が通過する際に非常に大きな流体抵抗が生じてしまい、結果として高い投入エネルギーが必要となる。一方でこの投入エネルギーを低減するために大きな粒子を用いた場合は、小さな粒子に比べて拡散距離が長くなるために分離能の低下は免れない。このように、粒子にはそのモルフォロジー特有の欠点として、固定層で利用した場合に低い流体抵抗と短い拡散距離の両立が困難であるという点が挙げられる。

そこで申請者らは、粒子に代わる分離材料のモルフォロジーとして、「マイクロハニカム構造」の利用を提案している。マイクロハニカム構造は直径数十 μm の直状流路ならびに厚み数 μm の流路壁からなるモノリス構造であり、ちょうど自動車の三元触媒に用いられるハニカムモノリスをミニチュア化したような構造と見なせる。この直状流路が流体抵抗を低減するとともに、薄い流路壁は短い拡散距離を実現できる。すなわち、粒子状分離材料では達成が困難な低い流体抵抗と短い拡散距離の両立が可能である。加えて、このユニークな構造は水を鋳型に用いた水晶テンプレート法と呼ばれる手法を用いることで容易に作製が可能である。

本研究では、マイクロハニカム構造を導入した「吸着材」、「イオン交換体」、「吸収材」などの種々の分離材料を作製し、これらを流通式での有害物質の分離に応用することを検討した。本研究を通じて、マイクロハニカム構造を有する分離材料が粒子に代わるポテンシャルを有することを示す。

第1部(第2章)では、マイクロハニカム構造を有する吸着材の水溶性有機化合物の連続分離への応用を検討した。

第2章では、マイクロハニカム構造を有するカーボンプライオゲル(CMHs)を用いたフェノールならびにメチレンブルーの吸着を検討した。得られたCMHsは流体の連続分離に適したマイクロハニカム構造を有しており、同一拡散距離を有する既存の粒子を充填した固定層に比べて数十から数百分の一の非常に低い流体抵抗を示した。また、CMHsを炭素化する際の温度を高くすることで、表面積ならび炭素表面の疎水性が増大することが判明した。また、フェノール、メチレンブルーを対象としたCMHsによる回分式吸着の結果ならびに、水蒸気吸着測定の結果を併せることで、CMHsの表面疎水性の向上がこれら水溶性有機化合物の吸着容量を増大させることを明らかにした。さらに固定層でのフェノール、メチレンブルー吸着試験により、吸着圏の長さの指標である Length of Unused Bed (LUB) の長さは数 mm から長くとも十数 mm であり、吸着質に対する応答が非常に速いことが示された。加えて、CMHsの長さを変えた実験により、フェノール吸着において吸着圏が約 12 mm 程度で定型に達しており、スケールアップ後のカラム利用効率が非常に高いことが期待される。

第2部(第3, 4, 5章)ではセシウムを選択的に分離可能な種々のイオン交換体にマイクロハニカム構造を導入し、様々な性状の溶液からのセシウム分離を検討した。

第3章では、最も一般的なセシウムイオン交換体であるプルシアンブルー類縁体(PBAs)を固定したシリカアルミナマイクロハニカムによるセシウム分離を検討した。PBAsの前駆体を含むシリカアルミナゾルに各種二価金属イオンを添加することで、ゾル内部で不溶性のPBAsのナノ粒子を析出させた。その後ゲルに氷晶テンプレート法を適用することで、マイクロハニカム構造を有する材料(PBAs-SAMHs)を得た。PBAs-SAMHsの流路壁内には直径数十nmのPBAsが分散固定されていた。また、回分、流通でのセシウム分離試験により、銅イオンで不溶化させたPBAsを含む試料が最も高いセシウム交換容量、そして短いLUBを示すことが判明した。

第4章では、高い耐酸性を示すセシウムイオン交換体である12-モリブドリン酸アンモニウム(AMP)の粒子を流路壁に固定したシリカマイクロハニカムによるセシウム分離を検討した。シリカゾルにAMP粒子を直接混合し、ゲルを得た後、これに氷晶テンプレート法を適用することでマイクロハニカム構造を有する材料(AMP-SMHs)を得た。AMPの添加量を33 wt%まで増やしてもマイクロハニカム構造は維持されており、回分、流通式においても、固定されているAMPのセシウム交換能は維持されていた。

第5章では、高い耐塩基性を示すセシウムイオン交換体である、レゾルシノールホルムアルデヒドにマイクロハニカム構造を導入した材料(RFMH)によるセシウム分離を検討した。RFMHの作製条件や処理条件を最適化することで、前述のPBAsやAMPがセシウム分離能を発現できない強塩基水溶液からでもセシウム分離が可能であることが示された。

第3部(第6章)では、ガス吸収材として近年注目されているイオン液体を固定したマイクロハニカム構造体による、二酸化炭素の連続分離を検討した。

第6章では、アミノ基を有するイオン液体をシリカマイクロハニカムの流路壁に固定した材料(IL-SMHs)を用いて二酸化炭素の連続分離を検討した。ガスを用いた流体抵抗評価により、固定されているイオン液体の厚みが最大でも数 μm 程度であることが判明した。また、IL-SMHsならびにイオン液体の二酸化炭素吸収能を測定したところ、IL-SMHsがイオン液体のみに比べて約40倍の吸収速度を示した。これらの結果からイオン液体が十分に薄くシリカマイクロハニカムの流路壁に固定されていることが明らかとなった。また、二酸化炭素吸収後の材料は加熱による再生が可能であり、吸収性能を損なわずに3回の再利用が可能であった。また、流通式での二酸化炭素分離も可能であった。

第7章では第1章から第6章を総括している。

これを要するに、著者はマイクロハニカム構造を導入した「吸着材」、「イオン交換体」、「吸収材」などの種々の分離材料を作製し、これらを用いれば希薄状態で存在する様々な有害物質の効率的な分離が可能であることを実証しており、材料化学工学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。