



Title	Functional Cellulose Monoliths for Flow-Based Applications
Author(s)	楊, 棹航
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76524
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (楊 棹 航 (YANG ZHAOHANG))	
Title	Functional Cellulose Monolith for Flow-Based Applications (機能性セルロースモノリスのフロー系への応用)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>The main topic of this thesis is related to the development of functional cellulose monoliths and study of their applications in flow-based mode. This thesis consists of three chapters as well as general introduction, the core contents of the three chapters and the results obtained through this thesis are summarized as follows.</p> <p>In Chapter 1, an alternative green strategy based on non-toxic and readily biodegradable chlorocholine chloride/urea deep eutectic solvents (DESs), which act both as functionalization agents and solvents that allow for the cationization of cellulose monoliths was investigated. Cationization of cellulose monolith was confirmed by SEM, FTIR, elemental analysis, TGA and BET surface area analysis. The prepared cationized cellulose monoliths performed as novel adsorbents exhibited high adsorption capacity and rapid adsorption/desorption rates during five consecutive cycles of dynamic adsorption of anionic dye from water due to the charge-induced adsorption aided by quaternary ammonium groups.</p> <p>In Chapter 2, poly(sodium <i>p</i>-styrenesulfonate) (PSS) and poly[(3-acryloylaminopropyl)trimethylammonium chloride] (APTAC) modified ion exchange cellulose monoliths (C-<i>g</i>-PSS and C-<i>g</i>-APTAC, respectively) were fabricated and employed for the removal of cationic or anionic dyes from aqueous solutions with particular reference to the effects of initial dye concentration, flow rate and ionic strength on adsorption. Dynamic adsorption experiments indicated that the modified monoliths allowed ultra-fast adsorption of dyes at relatively high flow rates and were more favourable under low ionic strength conditions. An ultrahigh equilibrium adsorption capacity of 606.3 mg g⁻¹ and dye removal efficiency of 72.3 % for methylene blue was observed for the C-<i>g</i>-PSS monolith, which exhibited better adsorption performance than that of APTAC functionalized monolith for acid red 70. However, C-<i>g</i>-APTAC monolith was found superior in dye recoveries and regeneration.</p> <p>Chapter 3 demonstrates a quick and highly effective pump injection strategy for preparing novel cellulose monolith supported metal organic framework (MOF), which is supported to be as hierarchical porous materials for flow-based applications. Pore surface coverage with the microporous ZIF-8 MOF resulted in an obvious increase in surface area from 19 to 262 m² g⁻¹. Monolithic polymer coating with ZIF-8 implemented as catalysis microreactor for the Knoevenagel condensation reaction presented quicker and higher catalytic activity while maintaining outstanding stability and reusability. The application in fast and efficient preconcentration of trace levels of toxic chlorophenols in waters was also demonstrated and exhibited predominant performance.</p> <p>In summary, several kinds of functional cellulose or hybrid cellulose monoliths were successfully prepared through various modification methods. These modified cellulose monoliths with suitable pore size, functional properties have been applied for flow-based applications such as adsorption, catalysis, etc. Furthermore, the feasible, low-cost synthetic routes for the preparation of cellulose monolith will be expected to extend to other types of biomass and polymer sources.</p>	

氏 名 (YANG ZHAOHANG)						
	(職)	氏 名				
論文審査担当者	主 査	教授	宇山 浩	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	櫻井 英博	副 査	教授	町田 憲一
	副 査	教授	能木 雅也			
	副 査	教授	林 高史			
	副 査	教授	南方 聖司			
	副 査	教授	桑畑 進			
	副 査	教授	古澤 孝弘			
	副 査	教授	佐伯 昭紀			

本論文は、機能性セルロースモノリスの開発とフロー系への応用をまとめたものであり、序論と本論三章、総括からなる。その内容を要約すると以下のとおりである。

第一章では、無毒で生分解性のある塩化クロロコリン/尿素からなる深共晶溶媒 (Deep Eutectic Solvents: DESs) を用いて、セルロースモノリスをカチオン化修飾している。このとき、DESs は溶媒および基質として作用するため、グリーンなセルロースモノリスの修飾方法として提案されている。カチオン化セルロースモノリスは、SEM、FTIR、元素分析、TGA、BET により評価している。作製したカチオン化セルロースモノリスの新しい吸着材としての性能をアニオン性色素の吸着・脱着実験により評価した結果、吸着容量、脱着速度とも優れていることが示されている。

第二章では、セルロースモノリスに poly(sodium *p*-styrenesulfonate) (PSS) と poly([3-acryloylaminopropyl]trimethylammonium chloride) (APTAC)をそれぞれ修飾したイオン交換セルロースモノリス (それぞれ、C-g-PSS と C-g-APTAC)を作製している。カチオン性色素とアニオン性色素の水中からの除去を初期色素濃度、フロー速度、イオン強度の観点から評価している。色素の吸着実験から、高速フロー条件においても作製したイオン交換セルロースモノリスは極めて高い色素吸着能を示すことが明らかにされており、特に低イオン強度下の実験において顕著であった。C-g-PSS を用いたメチレンブルーの吸着実験では、吸着容量は 606.3 mg g^{-1} と極めて高く、色素除去効率は 72.3%であり、C-g-APTAC を用いたアシッドレッド 70 の吸着よりも優れていることが示されている。しかし、C-g-APTAC においても色素の回収および再利用性が優れていることが示されている。

第三章では、階層性を有する多孔性材料として、金属有機構造体 (metal organic framework: MOF) を担持したセルロースモノリスの迅速かつ高効率な作製方法およびフロー系への応用について述べている。代表的な MOF である ZIF-8 によりセルロースの細孔表面を被覆することで、表面積が 19 から 262 m² g⁻¹ へと顕著に増加している。ZIF-8 担持セルロースモノリスを Knoevenagel 縮合反応のマイクロリアクターとして用いると、優れた安定性と再利用性を維持しながら、高い触媒活性と高い反応速度が示されている。また、微量の有毒なクロロフェノールを水中から迅速かつ効率的に除去する応用についても実証され、優れた性能を示している。

以上のように、本論文では機能性セルロースモノリスを作製し、フロー系へ応用を検討した。セルロースモノリスの表面修飾、細孔サイズの制御などにより機能特性を備えたこれらの機能性セルロースモノリスは、水中からの有害物質除去や触媒反応などのフロー系の応用に適していることが示された。さらに、機能性セルロースモノリスを作製するための実現可能な低コストの合成ルートは、セルロース以外のバイオマスへも適用可能も期待できる。よって、博士論文として価値あるものと認める。