

氏名	おうせい WANG CHENG
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第976号
学位授与の日付	令和2年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 先端ファイブ科学専攻
学位論文題目	<b>Polyethyleneimine-functional cellulose aerogels and wood-based templates for CO<sub>2</sub> capture</b> (CO <sub>2</sub> 回収のためのポリエチレンイミン機能化セルロースエアロゲルと木質鋳型)
審査委員	(主査)教授 奥林里子 教授 小原仁実 准教授 山田和志

## 論文内容の要旨

化石燃料由来の二酸化炭素ガスを大気に放出せず回収して地中や海底などに隔離し閉じ込める、二酸化炭素回収・貯留(CCS)技術に大きな注目が集まっている。本研究論文では、数ある CCS 技術の中から、プロセスがシンプルで低コスト、リサイクルが容易な吸着法に着目し、持続可能素材であるセルロースの多孔質体にアミノ基を導入することで、物理吸着と化学吸着の両機構により、高い CO<sub>2</sub> 選択性と吸着能を持つ吸着剤の開発を検討している。本論文は 6 章から構成され、各章の要旨は次のとおりである。

第 1 章では、CO<sub>2</sub> の回収技術や吸着機構のほか、本研究の対象である多孔性セルロース材料や、有機アミンの一つであるポリエチレンイミン(PEI)について解説し、研究目的について言及している。

第 2 章では、セルロース多孔質体の前駆体として、熱誘起相分離法と非溶媒誘起相分離法を組み合わせた NITIPS 法によりセルローストリアセートゲルを調製し、続いて超臨界二酸化炭素で乾燥することで、高い比表面積と多孔度を有するトリアセートエアロゲルを得ている。

第 3 章では、第 2 章で検討した NITIPS 法とグルタルアルデヒドでの架橋により、柔軟で収縮しない PEI グラフトセルロースエアロゲルを調製し、高い CO<sub>2</sub> 吸着能とともに窒素置換による迅速な脱着も確認している。また、PEI グラフトセルロースエアロゲルは、複数回の吸脱着サイクル後においても高い CO<sub>2</sub> 吸着能を有し、従来の CO<sub>2</sub> 吸着材と比較して高い吸脱着能力を有していることを明示している。

第 4 章では、第 3 章で調製した PEI グラフトセルロース多孔質体の強度を改善するため、PEI を導入するマトリックスとして、階層構造を持つ木材を多孔化することを試み、リグニン除去処理後に超臨界二酸化炭素で乾燥することで、メソポーラス構造を有する高強度のセルロース多孔質体を得ている。

第 5 章では、第 4 章で得られたメソポーラスな脱リグニン木材に PEI を含浸し、CO<sub>2</sub> と窒素の吸着を調査したところ、架橋を伴わない本手法では高いアミン含有量が保持されることで、高い CO<sub>2</sub> 選択吸着性を得ている。この PEI 含浸脱リグニン木材は、これまでに報告されている他のセ

ルロース多孔質体よりも高い機械的強度を示している。

第6章では、第2章から第5章までの結論をまとめるとともに、本研究における今後の展望を述べ、本論文における結びとしている。

### 論文審査の結果の要旨

二酸化炭素回収・貯留 (CCS) 技術の一つとして、実装が容易な固体吸着材が注目されているが、回収効率が高く機械的強度に優れる、サステナブルな二酸化炭素吸着材はほとんど報告されていない。本論文では、熱誘起相分離法と非溶媒誘起相分離法を組み合わせた NITIPS 法により、高比表面積を有するセルロース多孔質体を調製し、これにアミン含有量の高いポリエチレンイミン (PEI) をグラフトして、物理吸着と化学吸着を併用することで、高い CO<sub>2</sub> 吸着能を有するサステナブル吸着材を開発している。生分解性を持つセルロース材料の利用は、国際目標である SDGs に貢献することから社会的意義は大きく、また、NITIPS 法には新規性が認められる。次に、木材を脱リグニン処理し超臨界二酸化炭素乾燥することで、NITIPS 法よりも高強度のメソポーラスセルロース材料を得ている。木材の階層構造を直接利用するこの手法では、原料からの調製が比較的容易で、これまで報告されている多くのセルロース多孔質体よりも高い強度を得ることができると、その産業的意義は大きい。また、PEI を含浸した脱リグニン木材は、高い CO<sub>2</sub> 吸着能だけでなく、他のアミン導入多孔質体と比較しても、最高の CO<sub>2</sub> 選択性を有している。PEI 導入セルロース多孔質体への CO<sub>2</sub> 吸着機構については、速度論的解析により物理吸着や化学吸着の寄与について議論しており、学術的意義も認められる。さらに、本論文で得られる固体吸着材は、一度吸着した CO<sub>2</sub> が昇温や窒素置換により容易に脱着することや、複数回の吸脱着処理後もその性能がほとんど変わらないことが示され、CCS だけでなく、回収 CO<sub>2</sub> の農業や工業への再利用への展開も期待される。

以上のように、多孔質体を母材とした高強度で高 CO<sub>2</sub> 吸着能と高 CO<sub>2</sub> 選択性を持つ固体吸着材を開発するだけでなく、持続可能な材料の利用や、速度論的解析による吸着メカニズムを解明した本論文は、産業的、社会的、学術的に高く評価できる。

本論文の基礎となる学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌に掲載された4編で、全て申請者が筆頭著者である。また、いずれの論文においても、二重投稿等の研究者倫理に反するような不正行為のないことを確認した。

1. 3D aerogel of cellulose triacetate with supercritical antisolvent process for drug delivery, Cheng Wang, Satoko Okubayashi, *The Journal of Supercritical Fluids*, **148**, 33-41 (2019).
2. Preparation of cellulose triacetate aerogel via non-solvent impacted thermally induced phase separation for oil absorption, Cheng Wang, Satoko Okubayashi, *Journal of Applied Polymer Science*, e49565 (2020).
3. Polyethyleneimine-crosslinked cellulose aerogel for combustion CO<sub>2</sub> capture, Cheng Wang, Satoko Okubayashi, *Carbohydrate Polymers*, **225**, 115248 (2019).
4. Polyethyleneimine-Impregnated Mesoporous Delignified Wood with High Mechanical Strength for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Selective Adsorption, Cheng Wang, Subir K. Biswas, and Satoko Okubayashi, *ACS Applied Nano Materials*, **3**, 5499-5508 (2020).

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに学術的な意義があり、博士論文として十分な水準を満たしていると審査員全員が認めた。