



Title	Fabrication of Porous and Defective Carbon Structures by Carbonization of Biofiber Paper for Sensing and Energy-Storage Applications
Author(s)	朱, 陆婷
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/88019
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (朱 陸 亭)	
論文題名	Fabrication of Porous and Defective Carbon Structures by Carbonization of Biofiber Paper for Sensing and Energy-Storage Applications (バイオファイバーペーパーの炭化による多孔性高欠陥カーボン構造体の調製とセンシングおよびエネルギー貯蔵への応用)
<p>論文内容の要旨</p> <p>There has been remarkable progress in the fabrication and design of porous and defective carbon structures for advanced electronic applications. The porous and defective carbon structures have large surface area, high electrical conductivity, rapid transport of reactants, and produce more active sites for electrochemical reactions. Thus, the porous and defective carbon structures have shown great promise in various electronic applications, including sensing and energy storage. Carbonization of organic precursors is recognized as a common and efficient way to fabricate porous and defective carbon. The various precursors for carbonization mainly include petroleum-based and biomass-based precursors, with petroleum-based precursors making up the majority. From the viewpoint of sustainable development, there has been an increased demand to replace these non-renewable petroleum-based precursors with abundant and renewable biomass-derived precursors. While renewable biomass-derived carbons focus mostly on activated carbons, where the preparation of these activated carbons lacks the necessary control over material properties, including porosity, morphology, and molecular structure. Therefore, it is of great importance to modulate the morphology of biomass materials and their carbonization conditions for the fabrication of porous and defective carbon structures.</p> <p>In this dissertation, porous and defective carbon structures were successfully fabricated by carbonization of biofiber papers. These biofiber paper-derived carbons showed promising performances in sensing and energy-storage applications.</p> <p>In Chapter 1, 3D porous chitin nanofiber paper was fabricated and then pyrolyzed to form porous and defective N-doped carbon structures with tunable electrical resistivity. The pyrolyzed chitin nanofiber paper showed good performance as a photosensor and energy-storage supercapacitor electrode, due to the tailored 3D porous and defective carbon structures.</p> <p>In Chapter 2, to improve the yield and volume retention of biofiber paper-derived porous and defective carbon structures, small amount of polydopamine doping prior to pyrolysis of cellulose nanofiber paper was adopted, because polydopamine doping can improve the thermal stability of the cellulose nanofiber paper. The pyrolyzed polydopamine-doped cellulose nanofiber paper also had enhanced specific surface area and electrical conductivity, thereby affording a good specific capacitance as a supercapacitor electrode. However, the pyrolysis strategy made the resulting biofiber papers brittle, and it cannot achieve partial carbonization of biofiber papers, therefore restricting their applications in wearable electronics.</p> <p>In Chapter 3, CO₂ laser-induced carbonization was employed for patterning of porous and defective carbon structures on 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO)-oxidized cellulose fiber paper. Such carbon structures as conductive and moisture-stable electrodes, combined with humidity-sensing TEMPO-oxidized cellulose fiber paper, can afford a wearable all-cellulose-derived humidity sensor. The all-cellulose-derived humidity sensor demonstrated high sensitivity and linearity over a wide range of relative humidity, thereby providing broad applicability.</p> <p>This dissertation can pave the way for modulating porous and defective carbon structures by carbonization of biomass materials for future sustainable electronics.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (朱 陸 亭)			
論文審査担当者		(職)	氏 名
	主 査	教授	能木 雅也
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	藤内 謙光
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	佐伯 昭紀
	副 査	教授	中山 健一
	副 査	教授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、持続生産可能なバイオフィバーペーパーの炭化による多孔性高欠陥カーボン構造体の調製、および、センシング・エネルギー貯蔵への応用に関する研究成果をまとめたものである。主な成果を以下に要約する。

第1章では、カニ殻由来のキチンナノファイバーペーパーの熱分解による炭化について述べている。ターシャリーブチルアルコール溶媒を用いた凍結乾燥法によって多孔性キチンナノファイバーペーパーを調製し、さらに熱分解炭化処理を行うことで、多孔性カーボン構造体を得ている。この際、キチンの窒素分子が残留し、窒素ドーピングされた高欠陥性のカーボン分子構造が形成する。以上の戦略により、多孔性高欠陥カーボン構造を調製することに成功している。さらに、得られた多孔性高欠陥カーボン構造体が光吸収能やイオン吸着能に優れ、光センサーやエネルギー貯蔵用スーパーキャパシタ電極として高い性能を発揮することも見出している。

第2章では、樹木由来のセルロースナノファイバーペーパーへのポリドーパミンドーピングと熱分解炭化について述べている。セルロースナノファイバーはキチンに比べて耐熱性に乏しい問題があったが、ラジカル捕捉能を持つポリドーパミンを少量ドーピングすることで、熱分解炭化後のカーボン収率と体積保持率、さらには、比表面積と電気伝導性を向上させることに成功している。また、結果として得られる多孔性高欠陥カーボン構造体がスーパーキャパシタ用電極として優れた性能を示すことも確認している。

第3章では、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシラジカル (TEMPO) 酸化セルロースファイバーペーパーへのCO₂レーザー照射による炭化について述べている。セルロースにCO₂レーザーを照射すると燃焼するが、TEMPO酸化してナトリウム型カルボキシル基を導入したセルロースでは燃焼が抑えられ、多孔性高欠陥カーボン構造体が見出されている。この成果により、TEMPO酸化セルロースファイバーペーパーへのCO₂レーザー照射によるカーボン構造体のパターンニングが可能となる。その応用として、TEMPO酸化セルロースファイバーペーパーを湿度センシング層とし、そこへ高導電性・耐湿性のカーボン構造体を電極としてパターンニングすることで、オールセルローススペースのフレキシブル・ウェアラブル湿度センサーの作製にも成功している。

以上のように、本論文は、バイオフィバーペーパーの多孔質構造設計と炭化プロセスの検討を行うことで、高機能性カーボン構造体の調製と応用に成功している。本研究成果は、持続生産可能なカーボン材料の開発、および、環境調和型エレクトロニクスの実現に向けた重要な知見になる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。