OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of Natural Polymer Nanofiber-based Mesoporous Carbon via Nanoparticle Templating
Author(s)	Ferry, Adam Malaluan Mark
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/89601
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name （FERRY MARK ADAM MALALUAN）	
Title	Development of Natural Polymer Nanofiber-based Mesoporous Carbon via Nanoparticle Templating (ナノ粒子鋳型法による天然高分子ナノファイバー由来のメソポーラスカーボンの開発)

Abstract of Thesis

This dissertation was the compilation of studies showcasing the potential natural polymer nanofibers as prime candidates as carbon precursors when using nanoparticle templating to control and improve the morphology and porosity of carbon materials. Through these studies, the production of commercial carbon materials may shift to more environmentally sustainable practices that lead to more widespread adaptation of manufacturing techniques aligned with the Sustainable Development Goals (SDGs) and mitigate the effects of climate change.

Thesis 1: TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCN) dispersed in water were paired with Pluronic F-127 (PF127)-stabilized polystyrene latex (PSL) to induce templating. Through hydrothermal treatment, a unique structure of fused carbon spheres with a honeycomb surface was created. It was confirmed this structure is formed through Pluronic F-127 acting as both an interface stabilizer as well as the source for a larger secondary template, which is retained even after freeze-drying the hydrochar. The amount of PSL and PF127, the conditions of hydrothermal treatment, and the carbonization temperature all had an effect on the overall formation of the carbon monolith (CM). The hierarchical porosity obtained from PSL and PF127 resulted in higher surface area and potential for this material to be used as an oil adsorbent for oil-water separation applications.

Thesis 2: The second-most abundant natural polymer, chitin, was also oxidized using TEMPO to yield chitin nanofibers (CtNF). It was found that through the use of chitin nanofibers, the addition of an interface stabilizing polymer becomes unnecessary when using PSL as the porogen. Therefore, CtNF-based porous carbon monoliths synthesized *via* hydrothermal carbonization had a more uniformly distributed mesopore structure, and even higher template loading capacity than that of cellulose-based carbon. The effects of hydrothermal treatment, the amount of PSL, as well as carbonization temperature were investigated. After developing micropores through KOH activation, the material was found to be fit for electrochemical applications due to it high surface area, chemical inertness, and graphene edge site exposure coming from the selective removal of amorphous carbon.

Thesis 3: It was shown that a fully-optimized system for synthesizing templated activated carbon (TAC) was possible through direct conversion of TOCN with MgO nanoparticles (NPs). Impregnating the TOCN fibers with KOH allowed for an integrated heat treatment being possible, where MgO NP drying, carbonization, and activation could occur consecutively within one heat treatment cycle. The method is very facile, rapid, and energy-efficient, making both the reagents as well as the synthesis method being more eco-friendly. KOH and MgO both acted as porogens for micro- and mesopore, respectively. Activation temperature was also optimized to maximize the surface area of TAC. The material was also tested for its electrochemical properties, and found that it also had potential for being used as a supercapacitor electrode.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（ FERRY MARK ADAM MALALUAN ）	
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主査　教　授	宇山　浩
	副査　教　授	桑畑　進
	副査　教　授	佐伯　昭紀
	副査　教　授	林　高史
	副査　教　授	中山　健一
	副査　教　授	南方　聖司
	副査　教　授	櫻井　英博
	副査　教　授	今中　信人
	副査　教　授	藤内　謙光
	副査　教　授	能木　雅也
	副査　教　授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、ナノ粒子鋳型法による天然高分子ナノファイバー由来のメソポーラスカーボンの開発に関するものであり、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、TEMPO酸化セルロースナノファイバー（TOCN）を炭素原料とし、Pluronic F-127（PF127）とポリスチレンラテックス（PSL）ナノ粒子を組み合わせることでテンプレートとして利用した新手法によりカーボンモノリス（CM）を作製している。水熱処理により得られるハイドロチャーの乾燥体は表面にハニカム構造を有する球体同士が融合した特徴的な微細構造を有している。この構造の生成は、PF-127がナノ粒子やファイバーの表面安定化剤として働いているだけでなく、PF-127がマイクロオーダーの粒子を形成することで大きな空孔を生成するための二次テンプレートとして機能することに起因していることを明らかにしている。これをさらに炭化することでCMを作製しており、CMの総合的な特性に対してPSLやPF127の添加量、水熱処理条件および炭化条件が与える影響を解明している。CMは階層的な多孔構造に由来する高い比表面積を有し、水中に懸濁した油滴に対する高い吸着性能を実現している。このように、バイオマス材料から作製される本CMは油水分離における油吸着材料としての応用への可能性を有している。

第二章では、セルロースに次いで豊富に存在する天然高分子であるキチンを基盤として高比容量を有するCMを開発している。TEMPO酸化法により微細化処理したキチンナノファイバー（CtNF）を利用することで、PSLをポロゲンとするナノ粒子鋳型法において高分子安定化剤を添加することなく多孔質炭素材料を作製できることを明らかにしている。水熱炭化処理によって得られるCtNFベースCMはTOCNに作られたものと比較してより均一性の高いメソポーラス構造を有し、鋳型粒子分率が高い場合においても多孔構造の形成を可能としている。CMの作製条件を詳細に検討しており、CMのKOH賦活によりミクロ孔の発達が認められ高比表面積に寄与することを解明している。さらに賦活によりアモルファス成分が選択的に除去されグラファイト成分の割合が増大することを明らかにしている。作製したCMは高い比容量および安定的な充放電挙動を達成しており、スーパーキャパシタの電極材料としての応用への可能性を有している。

第三章では、TOCNを炭素源としMgOを鋳型粒子として利用したナノ粒子鋳型法の活用によりバイオマス材料から炭素材料への直接変換を実現することで、テンプレート化活性炭（TAC）の合成プロセスの更なる合理化を達成している。MgO鋳型粒子をTOCNマトリックス中に均一分散し安定化すると同時にKOHを賦活剤として添加した混合物を調整し、この凍結乾燥物を熱処理することで、炭化、活性化を1度の熱処理で連続的・統合的に実施可能としている。本手法は、簡便かつ迅速でエネルギー効率に優れていることから、環境に優しいプロセスとなっている。TACの比表面積の向上が顕著となるMgO添加量、熱処理条件、KOH賦活の効果を詳細に検討しており、MgOとKOHはポロゲンとしてそれぞれメソ孔、ミクロ孔の生成に寄与することを明らかにしている。さらに、本TACは高い比容量および安定的な充放電挙動を実現しており、スーパーキャパシタの電極材料としての可能性が示されている。

以上のように、本論文では、多糖類を基盤としたメソポーラスカーボン材料のナノ粒子鋳型法を利用した新たな合成戦略が示されており、持続可能な開発目標（SDGs）に貢献する環境調和型の機能材料の新たな設計指針を与えるものである。よって、博士論文として価値あるものと認める。