OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Design of Nanoporous and Chemical Structures in Carbonized Bionanofiber Paper for Solar Thermal Heating
Author(s)	Yeamsuksawat, Thanakorn
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92932
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 （YEAMSUKSAWAT THANAKORN）	
Title	Design of Nanoporous and Chemical Structures in Carbonized Bionanofiber Paper for Solar Thermal Heating （太陽光熱変換に向けた炭化バイオナノファイバーペーパーのナノ細孔構造と化学構造制御）

Abstract of Thesis

The efficient utilization of renewable energy resources, such as solar energy, has been widely recognized as a promising strategy for promoting the sustainable development of human activity. In this regard, the process of solar thermal heating holds great significance in various applications, including solar-driven water vaporization and the catalytic production of fuels and chemicals. This involves the use of photothermal materials such as plasmonic metal nanoparticles, metal oxide semiconductors, and carbon materials to convert solar light energy into thermal energy. Among these various options, carbon materials exhibit a broad light absorption range, including the solar wavelength range of 300–2500 nm.

However, such photothermal materials need to be structurally and functionally designed to improve their solar thermal heating performance in order to use solar light energy more efficiently. For instance, nanoporous structures should be designed to minimize light reflection from the outer surface, thereby enhancing the light absorption. Additionally, customization of the chemical structure would allow for the tailoring of molecular orbitals (HOMO–LUMO), which would not only influence the wavelength range of the light absorption, but also facilitate the conversion of absorbed light into heat through vibrational relaxation. In this respect, bionanofiber materials are of particular interest due to their fascinating nanoscale morphologies and intrinsic chemical structures, which can be further customized via conventional high-temperature and CO_2-laser-induced carbonization. Hence, the present dissertation is focused on the fabrication of bionanofiber materials in the form of a paper, denoted as nanopaper, in which the nanoporous structures can be controlled by adjusting the pore spaces between the nanofibers, followed by carbonization to control the chemical structure. In addition, the solar thermal heating performance of the carbonized bionanofiber paper is investigated.

In Chapter 1, the solar thermal heating performances of carbonized cellulose nanopapers with dense and nanoporous structures are compared. To maintain the nanoporous structures, an I_2 pretreatment is performed to suppress the removal of carbon during high-temperature carbonization. The results confirm that the nanoporous structures enhance the light absorption and improve the solar thermal heating performance. The nanoporous cellulose nanopaper is then carbonized at various temperatures to control the chemical structure. As a result, the semi-carbonized structure obtained at 500 °C is shown to be suitable for light absorption and exhibits the optimum solar thermal heating performance.

In Chapter 2, the potentially harmful I_2 pretreatment required by cellulose nanofiber is avoided by introducing chitin nanofiber as an alternative carbon precursor. As compared to carbonized cellulose nanopaper, the carbonized chitin nanopaper is shown to provide a superior solar thermal heating performance due to the presence of N- and O-doped carbon structures and the retention of nanoporous structures during carbonization. The optimal carbonization temperature for the chitin nanopaper is 400 °C, whereby the chemical structure and nano/microscale morphology are balanced so as to facilitate effective solar thermal heating.

In Chapter 3, the second-scale rapid carbonization of the chitin nanopaper is successfully achieved by CO_2 laser irradiation, with the addition of $CaCl_2$ as a combustion inhibitor. The resulting CO_2-laser-carbonized chitin nanopaper exhibits an outstanding solar thermal heating performance, owing to its N- and O-doped carbon structures and coralline-like microstructure. Notably, its performance is favorably comparable to that of chitin nanopaper carbonized at high temperatures for several hours.

Overall, this dissertation paves the way for the fabrication of carbonized bionanofiber materials for use as sustainable photothermal materials toward the utilization of renewable solar energy as thermal energy.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（YEAMSUKSAWAT THANAKORN）		
		（職）	氏　名
論文審査担当者	主 査	教授	能木　雅也
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	宇山　浩
	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
	副 査	教授	古川　森也

論文審査の結果の要旨

本論文は、炭化バイオナノファイバーペーパーのナノ細孔構造と化学構造の制御、および、太陽光熱変換プロセス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、木材由来セルロースナノファイバーペーパーの炭化と太陽光熱変換性能について述べている。まず、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り、ナノ細孔構造を持つセルロースナノファイバーペーパーを調製している。その後、ヨウ素ガスで前処理してから高温処理することで、ナノ細孔構造を保持したまま炭化することに成功している。また、このナノ細孔構造によって光閉じ込め効果が発現し、太陽光吸収および太陽光熱変換性能が向上することを確認している。さらに、異なる温度（300～1100℃）で炭化して化学構造を制御した結果、500℃で形成する半炭化構造が、太陽光吸収と反射のバランスをとって太陽光熱変換性能を最大化することを見出している。

第2章では、第1章で得られた知見を基に、カニ殻由来キチンナノファイバーペーパーの炭化と太陽光熱変換性能評価を行っている。キチンナノファイバーはセルロースナノファイバーと比べて高温処理に対する形状安定性が高く、ヨウ素ガスによる前処理無しで炭化しても、ナノ細孔構造を保持可能であることを見出している。また、窒素を含むキチンを炭化すると窒素ドープカーボン構造を形成し、太陽光吸収が向上することも報告している。その結果、炭化キチンナノファイバーペーパーは炭化セルロースナノファイバーペーパーより優れた太陽光熱変換性能を達成している。

第3章では、キチンナノファイバーペーパーのCO_2レーザー炭化と太陽光熱変換性能について述べている。キチンナノファイバーペーパーにそのままCO_2レーザーを照射すると速やかに燃焼するが、難燃剤として塩化カルシウムを少量添加することで炭化することに成功している。電気炉を用いる従来炭化処理は数時間単位の長時間プロセスであるが、CO_2レーザー炭化処理はわずか数秒単位の高速プロセスである。また、CO_2レーザー炭化キチンナノファイバーペーパーは、従来技術で炭化したものと比べても同等の太陽光熱変換性能を達成している。本CO_2レーザー照射は、将来の量産化に向けた有望な高速炭化プロセスとして期待できる。

以上のように、本論文は、炭化バイオナノファイバーペーパーのナノ細孔構造と化学構造の制御、および、炭化プロセスの検討を行うことで、高性能な太陽光熱変換材料の調製に成功している。本研究成果は、持続生産可能なナノカーボン材料の開発、および、再生可能な太陽光エネルギーの熱利用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。