

2024年3月25日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

蟹殻が半導体や蓄電池に利用できる可能性を発見 — 廃棄物のエレクトロニクス応用に期待

【発表のポイント】

- 蟹殻から得られるキトサン^(注1)のナノファイバー(ChNF)シートが直流／交流変換、スイッチング効果、整流作用等の半導体特性と蓄電効果を発現することを発見しました。
- ChNFの伝導電子はアミノ基(N●H)のN誘起ラジカル^(注2)であることを明らかにしました。
- 通常は廃棄される海産物バイオ素材のエレクトロニクスへの利用が期待されます。

【概要】

バイオマス化合物であるキトサンはセルロースに次いで地球上での賦存量(ふぞんりょう)^(注3)が多い天然の化合物であり、セルロースのOH基がNH基に置換しただけの酷似した分子構造を持っています。キトサンは蟹・海老や昆虫の甲殻類、烏賊の骨、カビ、キノコ等の菌類の細胞壁を構成するキチン^(注4)から容易に生成されますが、大きな用途が見つかっておらず、廃棄物として扱われるのが現状です。

東北大学未来科学技術共同研究センターの福原幹夫学術研究員と橋田俊之特任教授、東京大学の磯貝明特別教授らの研究グループは共同で、ChNF組織を制御した厚さナノメートルサイズのシート材に半導体特性と蓄電特性が発現することを見出しました。シート材の I (電流) - V (電圧) カーブは、負電圧領域に顕著な負性抵抗が現れる n 型半導体^(注5) 特性を示しました。また電子スピン共鳴法^(注6)の測定から伝導電子はアミノ基(N●H)基の不對電子ラジカルであることを明らかにしました。

研究グループは、既に植物性ケナフを原料とするセルロースナノファイバーに同様の特性を発見しており、今回の動物性キトサンの結果と合わせると低廉で自然界に広く賦存するバイオ素材による半導体作製、さらには「ペーパーエレクトロニクス^(注7)」の実用化が期待されます。

本研究成果は、2024年3月1日に米国物理学会誌 AIP-Advances にオンライン掲載されました。また本論文は、注目度の高い論文として Editor's pick に選定されました。

【詳細な説明】

研究の背景

半導体は産業のコメと言われ、我々人間にとって幅広い分野の必須素材として利用されています。この半導体はSiに代表される元素半導体とGaAsや π 共役ポリマー^(注8)のような化合物半導体に代表されるものの2つに大別されます。いずれも鉱物から金属精錬したものや人工の化合物であり、生産工程での所要エネルギーや環境負荷が大きいことが指摘されています。

著者たちは、絶縁体と認識されている紙・セルロースをナノサイズの微細構造体としたセルロースナノファイバー(CNF)を用いて、電荷分布や電子移動を計測し、TEMPO^(注9)酸化CNFに高電圧短時間充電による高蓄電特性(M. Fukuhara et al. Sci. Rep., **12**, 5619 (2022))と一年草のケナフ^(注10)源のCNFにN型負性抵抗を示すn型半導体の諸特性(M. Fukuhara et al. Sic. Rep., **12**, 11899 (2022))を見出しました。本研究では、分子構造が植物性セルロースに類似し、しかも地球上2番目に多いバイオマス化合物である動物性キトサンに注目しました。キトサンにはケナフで発現できなかった高速充電性が見出されているとともに、液漏れなどの課題を克服できる固体型蓄電体を提供できるものと考えられます。また、半導体分野や蓄電分野において、キトサンのような天然由来の海産物バイオマス素材が利用できると、廃棄物が低減され循環型社会構築に貢献できるとともに、地産地消に根差した新たな産業創出も大いに期待できます。

今回の取り組み

本研究では、動物性素材の代表としての紅ズワイガニの殻から作られたキトサンナノファイバー(ChNF)を原料として、ファイバー長さを $\sim 300\text{nm}$ に制御したChNFシートをAl電極で密着させたデバイスを作製しました。デバイスの I (電流)- V (電圧)特性、AC(交流)インピーダンス、周波数解析、蓄電性を測定したところ、電圧制御による電圧誘起半導体的特性が出現しました。図1(a)はChNFシートの $-210\sim +80\text{V}$ の範囲における操作速度 1.24V/s の昇降電圧に対する I (電流)- V (電圧)特性です。負電圧領域に電流の電圧依存性が反転する挙動、いわゆるn型半導体特性を示しました。すなわち、 I - V 特性はオームの法則に従わず、電圧の上昇に伴ってある電圧以上で電流が低下する負性抵抗が発現しました。その際、曲線は $-180\sim -170\text{V}$ 間で振動しました。その -180V における電圧振動の高速フーリエ変換(FFT)スペクトル解析の結果を図1の挿入図に示しています。FFTスペクトルには 7.8MHz の交流波形が現れ、直流/交流変換を示しています。一方、 R (抵抗)- V (電圧)特性を解析したところ、図2に示すように昇圧 $-1\text{V}\sim 0\text{V}$ 間と降圧 $+2\text{V}\sim 0\text{V}$ 間に3桁のスイッチング効果を示す特性が見られました。また図3は 2mA の電流で $10\sim 500\text{V}$ の電圧迄5秒間充電した後に、 $1\mu\text{A}$ の一定電流で放電したときの充電電圧に対する蓄電量

の変化です。蓄電量は電圧の増大に伴って直線的に増加し、450V から急増しました。

このような I - V 特性、 R - V 特性を示した ChNF シートの交流(AC)インピーダンス特性を計測したところ、図 4 のように、低抵抗と高抵抗の 2 つの半円を持つナイキスト線図^(注11) が得られました。2 つの半円は、原子間力顕微鏡 (AFM)^(注12) 画像の観察から、それぞれ 120~350nm の針状や球状の成る甲殻類外骨と細胞壁組織からの寄与と推察され、このナイキスト線図の特性より、ChNF シートは、DC および AC 電流領域での等価回路を持つと考えられます。

今回の結果は、蟹由来のキトサンが以前の一年草ケナフの n 型半導体特性に加えて蓄電特性も発現することを発見しました。この半導体特性の電子の起源を究明するために ESR 解析を試みました。図 5(a)において電子の起源を決定づける一重項^(注13) 対称のピークが観察され、スペクトル強度の線図が横軸と交わる磁場の g 値から、キトサンの生成電子はアモルファスキトサンに生ずるアミニル $N\cdot H$ ラジカル (図 5(b)) 起因の電子であると考えられます。

今後の展開

低密度軽量半導体・蓄電体作製を通じて、天然由来のバイオ素材、しかも四方海に囲まれた日本に豊富に存在する海産物及び昆虫資源を活用することで地球の生物循環システムを活用したバイオエレクトロニクスを発展させることが期待されます。

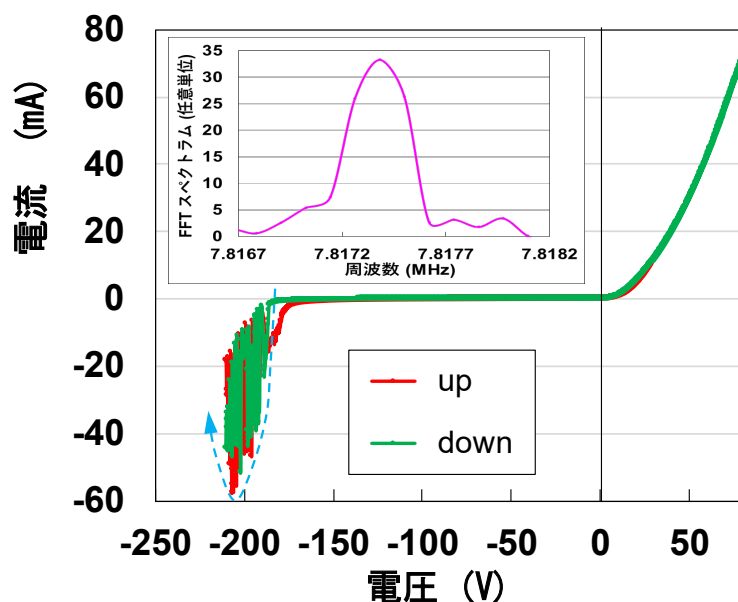


図 1. -210V から+80V までの電圧間を 1.24V/s の上下速度で掃引した時の I - V 特性。-210~-170V 間に N 型負性抵抗が現れ曲線は振動する。挿入図：-180V で 7.8MHz を示す FFT スペクトラム。

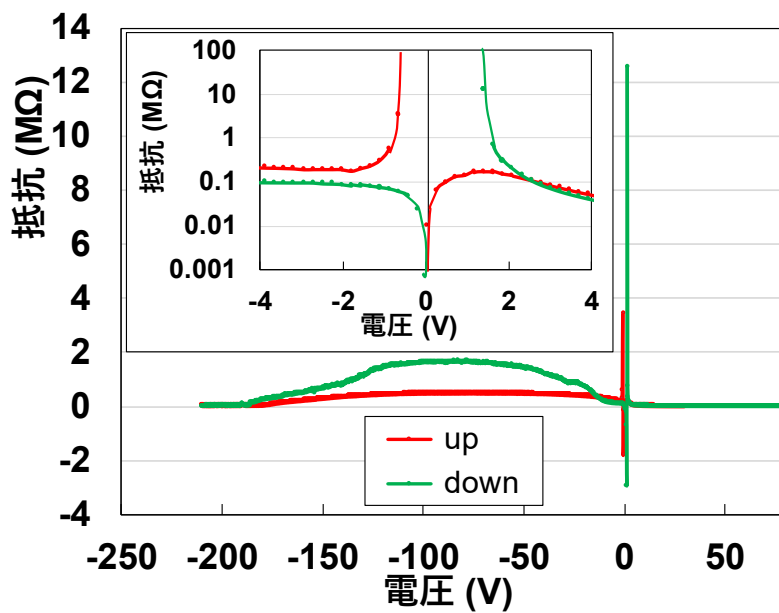


図 2. 昇電-1V~0V 間と降電 0V~+2V 間に 3 桁のスイッチング効果を示す I-V 特性。

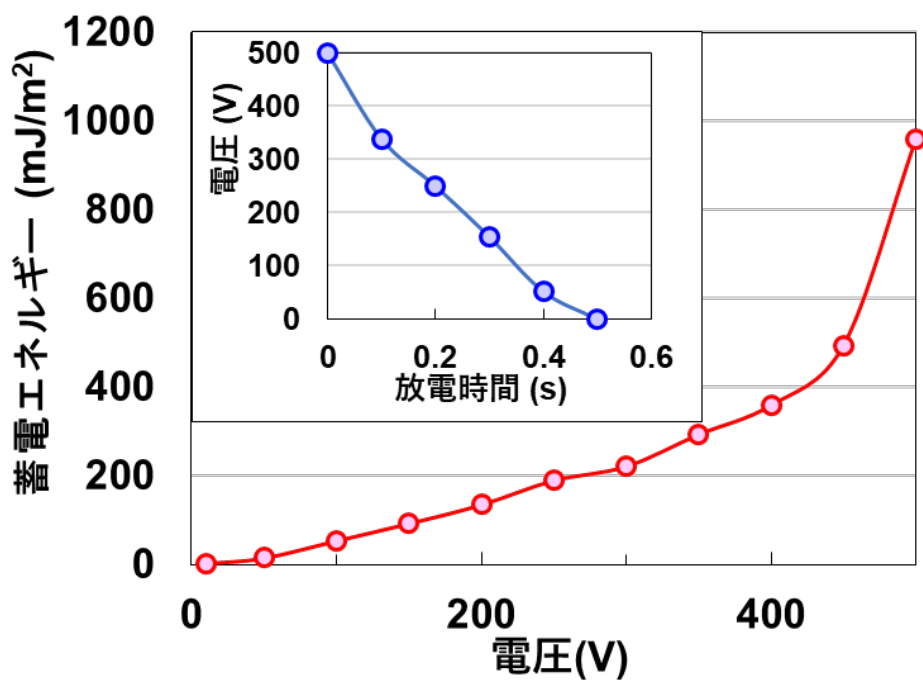


図 3. ChNF デバイスの荷電圧と蓄電エネルギーの関係。挿入図：2mA-500 V で 5 秒間充電した後の 1 μ A の一定電流で放電した放電挙動。

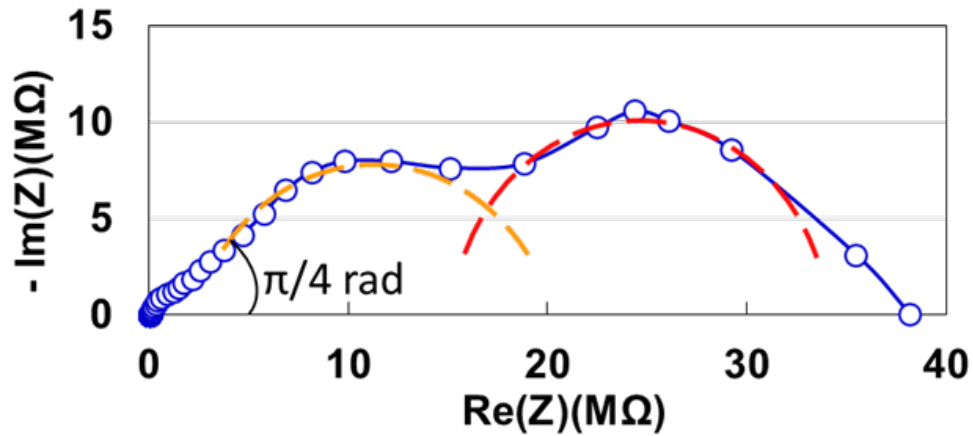


図 4. 2つの半円からなるナイキスト線図。

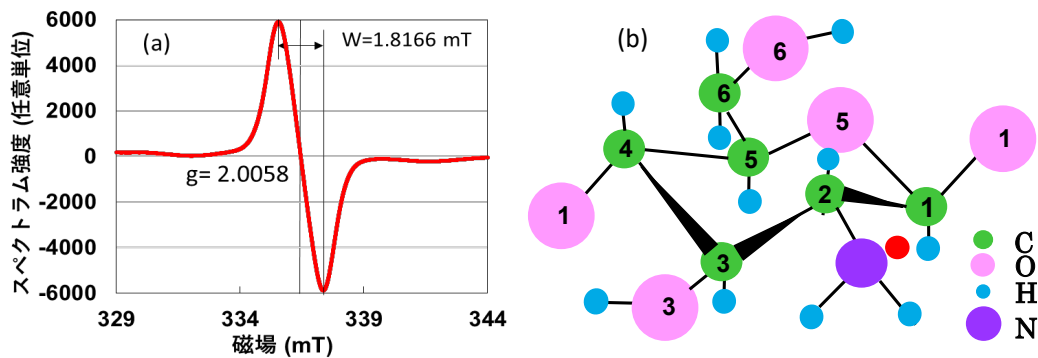


図 5. (a)電子の起源としてアミニル $N^{\bullet}H$ 基の不對電子ラジカルを示す ESR スペクトラム。(b) β -1,4 結合グルコサミン基と $N^{\bullet}H$ アミニル基を持つムコ多糖類 ChNF の分子構造。

【用語説明】

注1. キトサン

キチンを加水分解により脱アセチル化して得られるポリグルコサミンで不溶性の食物繊維。

注2. アミニル $N^{\bullet}H$ 基の N 誘起ラジカル

キトサンの β -1,4 結合グルコサミン基における $N^{\bullet}H$ アミニル基中の対電子をもつ窒素 N 原子から励起された不對電子。フリーラジカルまたは有利基とも呼ばれる。

注3. 賦存量 (ふぞんりょう)

全自然エネルギーから現在の技術水準では利用困難なものを除いたエネルギー

の大きさ。

注4. キチン

蟹や海老の外骨核に含まれている N-アセチルグルコサミンのポリマー。

注5. n 型半導体

負の電荷を持つ自由電子がキャリアとして移動することで電流が生じる半導体。例えば、4 価の Si に微量の 5 価元素の P や As を添加すると一つ余剰の電子が生じ色々な特性が発現する。

注6. 電子スピン共鳴法

ラジカル（不対電子）を持つ試料に磁場中でマイクロ波放射し、マイクロ波とラジカルの間で起こるマイクロ波を吸収して励起する原理を利用してラジカルの種類や量を測定する手法。

注7. ペーパーエレクトロニクス

セルロースやキトサンを基材として紙本来の特性を利用したエレクトロニクス。

注8. π 共役ポリマー

単結合と多重結合が交互につながり、非局在化した電子（ π 電子）を有する化合物。 π 電子は主鎖上を自由に動き回ることが出来るため、光吸収・発光特性、電導性、磁性など特異的な性質を有する。

注9. TEMPO

有機化合物 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの略。TEMPO は、室温環境でもラジカルとして十分に長い寿命を持つ試験研究用試薬で、アルコールの酸化反応の触媒として古くから知られている。

注10. ケナフ

アフリカを起源とするアオイ科フヨウ属の 1 年草の植物。繊維質が木と非常に似ているため紙の原料に使われ、アメリカの新聞紙の 6 割に使用されている。育てやすく、4 カ月で 4~5 メートルに成長することに加えて、栄養価があり（Ca、鉄分、ビタミン B2）、炭酸ガス吸収量は木の 3~9 倍、汚泥中の窒素、リンを多量吸収する環境保全材。

注11. ナイキスト線図

周波数応答 $G(j\omega)$ の実部を横軸に、虚部を縦軸にとる極座標系において、角周波数 ω を 0 から ∞ まで変化させた軌跡をベクトルとして描いた線図。

注12. 原子間力顕微鏡 (AFM)

大気中、液体中において、試料の表面に対して非接触で探針を対面させ、両者間に働く力を検出して画像を得る顕微鏡。低温—高温の雰囲気でも人工物、生体材料を自然に近い状態で測定が可能。

注13. 一重項 (singlet state)

量子力学において、原子・分子の電子状態のうち全電子の合成スピン量子数 S が 0 の状態、つまり電子のスピンが 2 つずつ互いに反平行 ($s=+1/2, -1/2$) でスピン角運動量を打ち消し合っている状態。

【論文情報】

タイトル : n-Type Semiconductor with Energy Storage made from Chitosan

著者 : Mikio Fukuhara, Tomonori Yokotsuka, Shunsuke Kayamori, Akira Isogai & Toshiyuki Hashida

*責任著者 : 東北大学未来科学技術共同研究センター 学術研究員 福原幹夫

掲載誌 : AIP-Advances

DOI : 10.1063/5.0188917

URL:<https://pubs.aip.org/aip/adv/article/14/3/035103/3267989/n-type-semiconductor-with-energy-storage-made-from>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学未来科学技術共同研究センター

学術研究員 福原幹夫

TEL: 080-1069-4789

Email: mikio.fukuhara.b2@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学未来科学技術共同研究センター 広報

TEL: 022-795-4004

Email: niche-pr@niche.tohoku.ac.jp