


東北大学などの研究グループは、蟹殻等から得られるキトサンのナノファイバー(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た。また、その伝導電子はアミノ基(N●H)のN誘起ラジカルであることを明らかにした。

研究機関名	 東北大学 TOHOKU UNIVERSITY	東北大学未来科学技術共同研究センター	
研究内容	世界最先端を行く大学シーズを活かし、社会の要請に応える新しい技術・製品の実用化並びに新しい産業の創出を社会へ提案することを重要なミッションとする。		
所在地	〒980-0845 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉6-6-10 未来科学技術共同研究センター		
T E L	022-795-7105	U R L	https://www.niche.tohoku.ac.jp/

【本技術の概要】

東北大学未来科学技術共同研究センターの福原幹夫シニアリサーチフェロー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、共同でカニやエビ、昆虫などの殻や骨のキチンから作られるキトサンという物質が半導体や蓄電特性をもつことを見いだした。

作製した材料は、キチンを脱アセチル化して得られたキサントナノファイバー(ChNF：注1)を原料に電極を付け、制御された厚さナノメートルサイズのシートを積層したデバイスである。当該シート材の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2)特性を示した。また電子スピン共鳴法(注3)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た。

また、同研究グループは、抵抗-電圧特性ではオンオフを繰り返すスイッチング効果と蓄電特性を見出した。

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に選定された。



図1. ベニズワイガニ (イメージ)

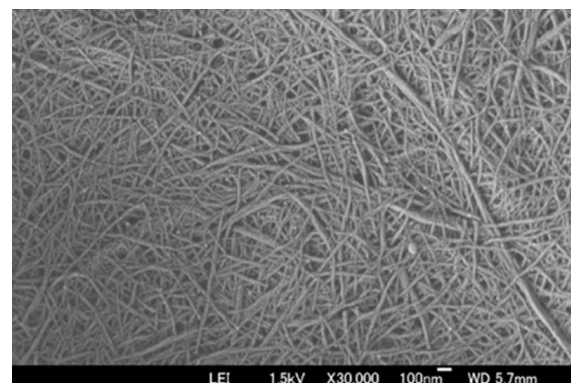


図2. キチンナノファイバー顕微鏡写真 (イメージ)

引用先：東北大学 プレスリリース 2024年3月25日

<https://www.mapion.co.jp/news/column/cobs2744073-1-all/>

- (注1) 乾燥させたカニ殻などの甲殻類の外皮から抽出したキチンという物質を粉碎し、加水分解により脱アセチル化して得られる N-アセチルグルコサミンのポリマーで、不溶性の食物繊維。直径約 10 ナノメートル (ナノは 10 億分の 1 分) というサイズまで微細化した。
- (注2) 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3) 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。

【背景】

本研究で用いたキトサンは、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から容易に生成されるもので、セルロースに次いで地球上に多く存在する天然化合物である。しかし、キトサンは骨や殻など食べられない部分が多く、現状では大きな用途が見つからず漁獲量の半分ほどが廃棄物として処分されている。キチンはバイオ原料として用途開発が進められ、キチンやキトサンを医薬品や化粧品、金属電池の電解質などに使ってきているものの、半導体での利活用は全く研究されていない。同研究グループは、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いる。今回の動物性キトサンの結果と合わせると、廉価で自然界に豊富にあるバイオ素材による半導体作製とペーパーエレクトロニクス (注4) としての実用化が期待されている。

【詳細な説明】

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5) のような化合物半導体の 2 つに大別される。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る。同研究グループは、絶縁体である紙・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6) 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7) 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た。キトサンにはケナフで発現できなかった高速充電蓄電性が見出されており、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た。また、半導体分野や蓄電分野では、キトサンのような天然由来の海産物である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ができるとともに、地産地消に根差した新たな産業創出も大いに期待される。

- (注4) 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5) 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6) 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。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知られている。
- (注7) 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、米国新聞紙の 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、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。

引用先: https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press0325_01web_crab.pdf

【今回の取り組み】

本研究では、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～300nm 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、電圧制御による電圧誘起半導体的特性が得られた。

図3には、ChNF シートの電圧 -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 特性を示した。得られた特性はオームの法則に従わず、-210～-170V に電圧上昇で電流が低下する N 型負性抵抗が現れ、その曲線は -180～-170V で振動していることがわかった。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3挿入図に示した。FFT スペクトルには 7.8MHz の交流波形が現れ、直流/交流変換を示した。

一方、R(抵抗)-V（電圧）特性を解析したところ、図4に示すように昇圧 -1V～0V 間と降圧 +2V～0V 間に3桁のスイッチング効果を示す特性が得られた。図4挿入図からは、極性の変わる3～4桁のスイッチング効果が±1V に現れた。

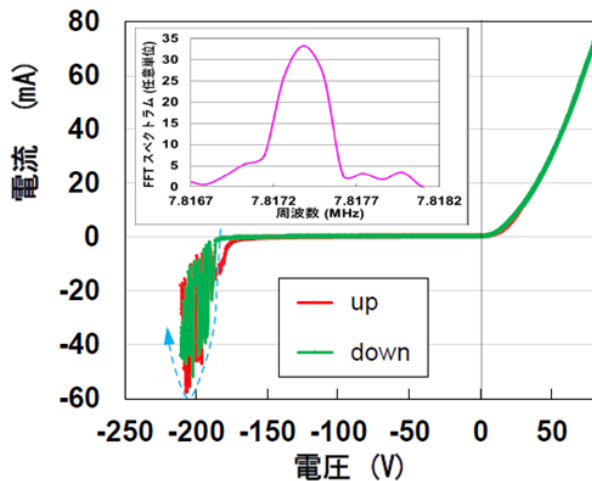


図3. 電圧誘起半導体的特性

挿入図： -180V で 7.8MHz を示す FFT スペクトラム

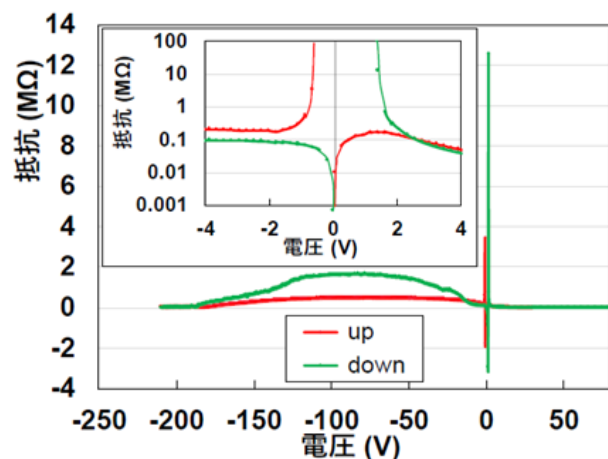


図4. R(抵抗)-V（電圧）特性

引用先：https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press0325_01web_crab.pdf

図5には、2mA の電流で 10～500V の電圧迄 5 秒間充電した後、1μA 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を示した。蓄電量は電圧の増大に伴って直線的に増加し、450V から急増した。

このような I-V 特性、R-V 特性を示したキトサンナノファイバー（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6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8）が得られた。2つの半円は、原子間力顕微鏡（AFM）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た。

（注8）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。

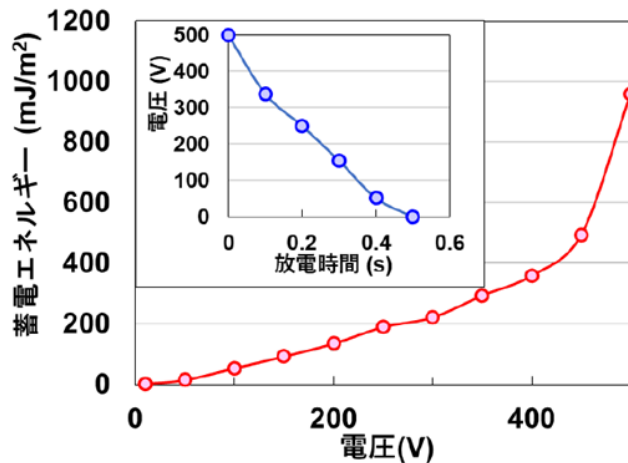


図 5. 充電電圧と蓄電量変化

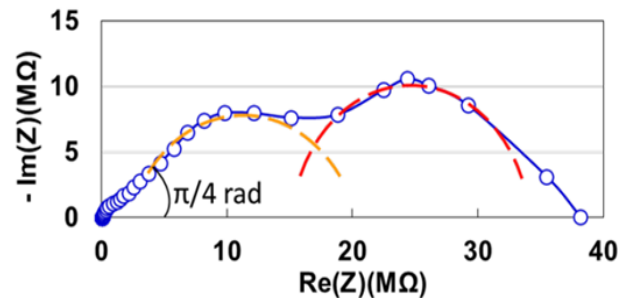


図 6. 2つの半円からなるナイキスト線図

引用先：https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press0325_01web_crab.pdf

以上の結果は、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見出した（既報：M. Fukuhara et al. Sic. Rep., 12, 11899 (2022)）。

この半導体特性の電子の起源を究明するために電子スピン共鳴法（ESR）解析を行った。図 7(a)において電子の起源を決定づける一重項（注 9）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ノル $N^{\bullet}H$ ラジカル（図 7(b)）起因の電子であると考えられた。

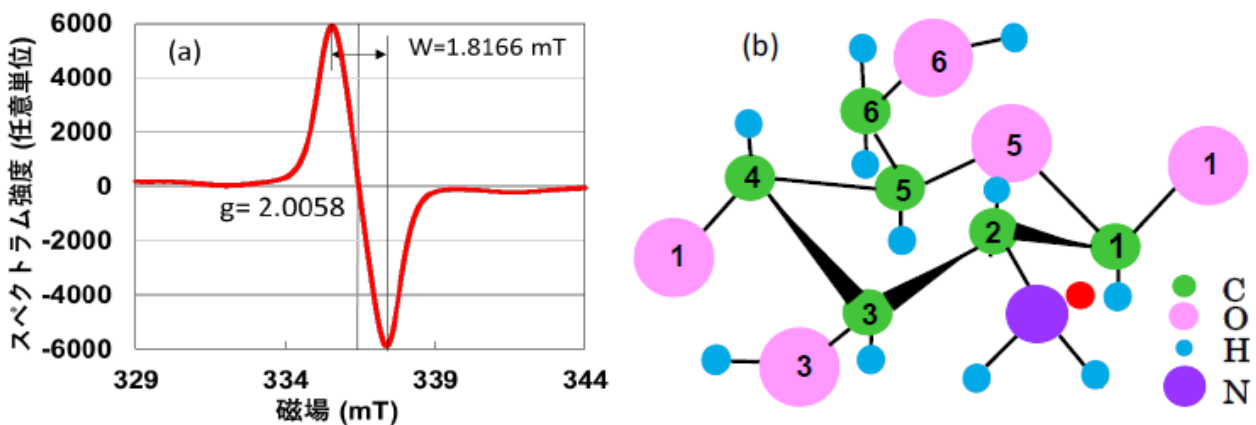


図 7. (a)電子の起源としてアミノル $N^{\bullet}H$ 基の不對電子ラジカルを示す ESR スペクトラム

(b) β -1,4 結合グルコサミン基と $N^{\bullet}H$ アミノル基を持つムコ多糖類 ChNF の分子構造

（注 9）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 の状態のことで、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のこと。

引用先：https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press0325_01web_crab.pdf

【有望技術紹介 No.107】

【今後の展開】

低密度軽量半導体・蓄電体の作製を通じて、材料に天然由来のバイオ素材を用いている。しかも四方海に囲まれた日本に豊富に存在する海産物および昆虫資源を活用するので、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る。

専門家による目利きコメント

キトサンのナノファイバーから作製されたデバイスは、n型特性や蓄電特性を持つことがわかったことで、従来のセルロースナノファイバーによるものと合わせ、豊富な原料で安価に入手できるバイオエレクトロニクスの可能性に貢献することが期待される。

お問い合わせ

(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

シニアリサーチフェロー 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