

令和 4 年 5 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21334

研究課題名（和文）バイオナノファイバー由来3Dナノポーラスカーボンの光熱変換機能開拓

研究課題名（英文）Structural and functional design of bionanofiber-derived 3D nanoporous carbons for photothermal conversion

研究代表者

古賀 大尚 (Koga, Hirotaka)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：30634539

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、樹木由来のセルロースナノファイバーやカニ殻由来のキチンナノファイバーを原料に用い、炭化（すなわちカーボン化）する戦略により、太陽光を吸収して熱エネルギーに変換（太陽光-熱変換）するための新規3Dナノカーボンの開発に取り組んだ。その結果、ナノファイバーネットワークが積層したナノポーラス構造体、および、半炭化により形成される高欠陥のカーボン分子構造が、太陽光-熱変換に適していることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、太陽光を熱エネルギーに変換して利用するための光熱変換材料に注目が集まっている。特にグラフェンやカーボンナノチューブのようなナノカーボン材料は、太陽光波長に適した幅広い光吸収帯を持つため有望視されている。しかし、光熱変換機能のさらなる向上が希求されている。本研究は、持続生産可能なバイオナノファイバーを原料に用いて新規ナノカーボンの調製・構造設計を行い、最先端ナノカーボンと比べても優れた光熱変換機能を達成したものである。再生可能な太陽光エネルギーの有効活用、および、持続生産可能なナノカーボン材料としてのさらなる機能開拓に繋がる意義の大きな研究成果と言える。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated carbonization of wood-derived cellulose nanofibers and crab shell-derived chitin nanofibers to develop the 3D nanocarbons toward solar-thermal conversion, which has attracted much attention for absorbing solar light and converting it into thermal energy. As a result, we found that nanoscale porous structures derived from the layered nanofiber networks as well as highly defective carbon molecular structures derived from semi-carbonization are beneficial for solar-thermal conversion.

研究分野：バイオナノ材料科学

キーワード：セルロースナノファイバー キチンナノファイバー ナノポーラス構造 炭化 半炭化 ナノカーボン 光熱変換 ヨウ素

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

近年、再生可能な太陽光エネルギーを熱エネルギーに変換して利用するための光熱変換材料に関する研究開発が盛んに行われている。代表的な光熱変換材料として、金・銀などのプラズモニックナノ粒子、金属化合物などの半導体材料、カーボンナノチューブなどのカーボン系材料が挙げられる。中でもカーボン系材料は、太陽光波長 (300~2500 nm) に適した幅広い光吸収帯を持つため、有望視されている [1]。

持続可能な開発目標の観点から、持続生産可能なバイオマス由来のカーボン材料を用いた光熱変換技術に特に注目が集まっている。近年、木材 [2]・キノコ [3]・大根 [4] などの炭化によるカーボン材料の調製と光熱変換応用が報告されているが、太陽光エネルギーの最大限活用に向け、光熱変換機能のさらなる向上が課題となっている。すなわち、太陽光の吸収、および、吸収した光の熱変換 (光励起電子が基底状態に戻る際のフォノン振動による熱発生) を志向したナノポーラス構造、および、カーボン分子構造の合理的な設計が希求されている。しかし、従来のバイオマス由来カーボンは、原料固有のマイクロ構造を有し、特定の炭化条件で調製されてきたため、その構造設計は未だ検討が進んでいない。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、樹木由来のセルロースナノファイバー、または、カニ殻由来のキチンナノファイバーの炭化戦略により、バイオナノファイバー由来の新規 3D ナノポーラスカーボンの創製と高効率光熱変換に取り組んだ (図 1)。具体的には、①炭化バイオナノファイバー間の空隙に由来する 3D ナノポーラス構造の設計、②炭化条件制御によるカーボン分子構造の設計を検討し、太陽光吸収および太陽光-熱変換特性との相関を解析するとともに最適化を行った。

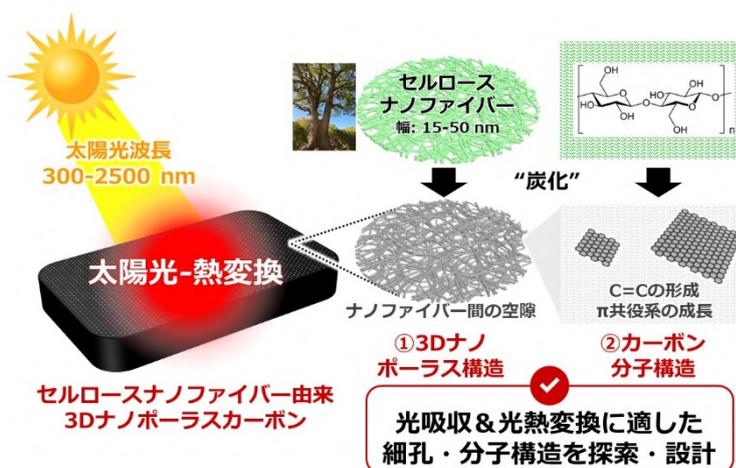


図 1 バイオ (図はセルロース) ナノファイバーを用いた 3D ナノポーラスカーボンの構造設計と光熱変換機能開拓・戦略概要図

### 3. 研究の方法

#### (1) バイオナノファイバーを用いた 3D ナノポーラス構造体の調製

針葉樹漂白クラフトパルプを機械処理したセルロースナノファイバー水分分散液、または、市販のカニ殻由来キチンナノファイバー水分分散液 (BiNF-i-s chitin, SFO-20002, スギノマシン社製) を親水性ポリテトラフルオロエチレンフィルターで吸引濾過し、*tert*-ブチルアルコールを加えてさらに吸引濾過した。その後、フィルターから剥離してから凍結乾燥を行った。3D ナノポーラス構造は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察および窒素ガス吸着法による細孔分布測定で評価した。

#### (2) バイオナノファイバー由来 3D ナノポーラス構造体の炭化処理

バイオナノファイバー由来 3D ナノポーラス構造体の炭化は、ヨウ素ガス雰囲気下で前処理 (100°C・24 h) を行った後、窒素ガス雰囲気下において 300~1100°C で 1 h 高温処理を施すことで行った。炭化後のカーボン分子構造は、フーリエ変換型赤外分光分析 (FT-IR)、ラマン分光法、X 線回折解析、高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) 観察によって分析した

#### (3) 光吸収・光熱変換特性評価

光吸収率は、紫外可視近赤外分光 (UV-vis-NIR) 分析で評価した。絶対発光量子収率は、絶対 PL 量子収率測定装置を用いて測定した。光熱変換特性は、モデル太陽光 (AM1.5G, 光照射強度: 1 kW m<sup>-2</sup> (1 sun)) を照射した際のサンプル表面の温度変化をサーモグラフィーで観測して評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) セルロースナノファイバー由来 3D ナノポーラスカーボンの調製と光吸収・光熱変換特性

セルロースナノファイバー由来カーボン材料の3Dナノポーラス構造を設計し、光吸収・光熱変換性能との相関を検証した。まず、セルロースナノファイバー（幅： $22 \pm 8$  nm）水分散液を脱水濾過し、ホットプレス乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ で炭化させると、緻密なパッキング構造を持つカーボン材料が得られた（図2左）。これは、表面張力の高い水溶媒の乾燥中に、セルロースナノファイバーが凝集したためと考えられた。

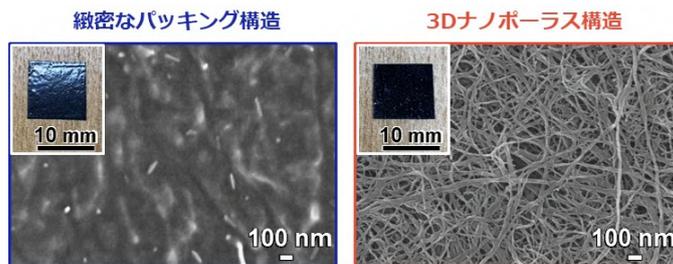


図2 セルロースナノファイバー由来のカーボン材料  
緻密なパッキング構造（左）または3Dナノポーラス構造（右）

そこで、セルロースナノファイバーの凝集を抑制するために、水溶媒を表面張力の低い *tert*-ブチルアルコールに交換してから凍結乾燥し、炭化させた。すると、セルロースナノファイバー間の空隙に由来する 100 nm 以下の細孔を持つ3Dナノポーラス構造が形成された（図2右）。

次に、光吸収および光熱変換特性を評価した。緻密なパッキング構造の場合、太陽光吸収率は94.6%、太陽光(1 sun)照射時の表面温度は $69.2^\circ\text{C}$ であった。一方、3Dナノポーラス構造を設計すると、太陽光吸収率は97.6%、太陽光照射時の表面温度は $73.9^\circ\text{C}$ と、それぞれ向上した。この結果は、3Dナノポーラス構造による光反射の抑制に起因していた。すなわち、3Dナノポーラス構造体内部で、光が多重反射と散乱を繰り返しながら効果的に吸収される「光閉じ込め効果」が発現したものと考えられる（現在、論文投稿中）。

##### (2) 炭化条件制御によるカーボン分子構造の設計と光吸収・光熱変換特性

続いて、セルロースナノファイバー由来 3D ナノポーラスカーボン調製時の炭化条件を精査し、光吸収・光熱変換特性との相関を検証した。まず炭化温度を  $300\text{--}1100^\circ\text{C}$ まで制御したところ、 $500^\circ\text{C}$ で炭化したものが最も優れた光吸収・光熱変換特性を示した。各種分析の結果、セルロース分子の段階的炭化による  $\text{sp}^2$ カーボン構造の成長制御が鍵であること、すなわち、光吸収波長領域の伸長と光反射の抑制を両立させる適度なカーボン分子構造が優れた光熱変換機能の発現に有効であることを確認できた（現在、論文投稿中）。また、ヨウ素雰囲気下・ $200^\circ\text{C}$ での炭化処理により、さらに光熱変換に適したカーボン系分子構造が形成されることも示唆された。

##### (3) セルロース由来またはキチンナノファイバー由来 3D ナノポーラスカーボンの特性比較

また、同条件で炭化したキチンナノファイバーがセルロースナノファイバーよりも優れた光熱変換特性を示すことを確認した。さらには、炭化キチンナノファイバーが太陽光の波長領域にとどまらず、より長波長領域の光（マイクロ波）の吸収にも極めて有効であること（現在、論文投稿中）、光センサとして機能することも見出した[5]。

以上、本研究で得られた成果は、光吸収・光熱変換に向けたバイオナノファイバー由来カーボン材料の構造・機能設計指針を与えるものであり、エレクトロニクスなど幅広い分野に応用できる。バイオマス由来新奇ナノカーボン材料の創製・機能開拓に資する意義深い成果と言える。

#### <引用文献>

- [1] Gao, M.; Zhu, L.; Peh, C. K.; Ho, G. W. Solar Absorber Material and System Designs for Photothermal Water Vaporization towards Clean Water and Energy Production. *Energy Environ. Sci.* 2019, 12, 841-864.
- [2] Liu, H.; Chen, C.; Chen, G.; Kuang, Y.; Zhao, X.; Song, J.; Jia, C.; Xu, X.; Hitz, E.; Xie, H.; Wang, S.; Jiang, F.; Li, T.; Li, Y.; Gong, A.; Yang, R.; Das, S.; Hu, L. High-Performance Solar Steam Device with Layered Channels: Artificial Tree with a Reversed Design. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1701616.
- [3] Xu, N.; Hu, X.; Xu, W.; Li, X.; Zhou, L.; Zhu, S.; Zhu, J. Mushrooms as Efficient Solar Steam-Generation Devices. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1606762.
- [4] Zhu, M.; Yu, J.; Ma, C.; Zhang, C.; Wu, D.; Zhu, H. Carbonized Daikon for High Efficient Solar Steam Generation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2019, 191, 83-90
- [5] Zhu, L.; Huang, Y.; Morishita, Y.; Uetani, K.; Nogi, M.; Koga, H. Pyrolyzed Chitin Nanofiber Paper as a Three-Dimensional Porous and Defective Nanocarbon for Photosensing and Energy Storage. *J. Mater. Chem. C* 2021, 9, 4444-4452.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 L. Zhu, Y. Huang, Y. Morishita, K. Uetani, M. Nogi, H. Koga	4. 巻 9
2. 論文標題 Pyrolyzed Chitin Nanofiber Paper as a Three-Dimensional Porous and Defective Nanocarbon for Photosensing and Energy Storage	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4444-4452
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0TC05799A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 J. Wang, K. Kasuya, H. Koga, M. Nogi, K. Uetani	4. 巻 11
2. 論文標題 Thermal Conductivity Analysis of Chitin and Deacetylated-Chitin Nanofiber Films under Dry Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 658
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano11030658	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 森下哲孝、上谷幸治郎、能木雅也、古賀大尚
2. 発表標題 炭化ナノセルロースペーパーの光熱変換機能開拓
3. 学会等名 第71回日本木材学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古賀大尚
2. 発表標題 ナノセルロースでつくる新しい紙の材料・構造設計と機能創発
3. 学会等名 高分子学会、エコマテリアル研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jun SHIRAHAMA, Luting ZHU, Yintong HUANG, Thanakorn YEAMSAKSAWAT, Kojiro UETANI, Masaya NOGI, Hirotaka KOGA
2. 発表標題 Iodine-treated cellulose for photothermal heating
3. 学会等名 The 25th SANKEN International Symposium, The 20th SANKEN Nanotechnology International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Thanakorn YEAMSAKSAWAT, Jun SHIRAHAMA, Xiang LI, Luting ZHU, Kojiro UETANI, Masaya NOGI, Hirotaka KOGA
2. 発表標題 Carbonized chitin nanopaper and its photothermal heating performance
3. 学会等名 The 25th SANKEN International Symposium, The 20th SANKEN Nanotechnology International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Xiang LI, Luting ZHU, Kojiro UETANI, Masaya NOGI, Hirotaka KOGA
2. 発表標題 Chitin nanofiber-derived elastic carbon aerogel for frequency-tunable microwave absorption
3. 学会等名 The 25th SANKEN International Symposium, The 20th SANKEN Nanotechnology International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白瀨 潤, 上谷幸治郎, 能木雅也、古賀大尚
2. 発表標題 ヨウ素を利用した半炭化セルロースの調製と光熱変換特性
3. 学会等名 セルロース学会第28回年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 古賀大尚(分担執筆)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 599
3. 書名 フロー合成、連続生産のプロセス設計、条件設定と応用事例, 第4章・2節 (P.172 ~ 179)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

阪大セルロースナノファイバー研究-古賀大尚 <a href="http://kogahirota.com/">http://kogahirota.com/</a>
--------------------------------------------------------------------------------------

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------