

熱による細胞損傷なく太陽光で含水バイオマス濃縮する技術を開発
～階層構造を持つ多孔質グラフェンで水分蒸発を促進する～

研究成果のポイント

1. 階層構造を持つ多孔質グラフェンを蒸発促進材料として用いることで、太陽光を効率よく熱に変換し、含水バイオマス中の藻類に熱ダメージを与えることなく水分を蒸発させ、藻類バイオマスの生産速度上昇と共に純水を製造できる技術を開発しました。
2. 熱伝達を制御し、毛細管現象で藻類含水バイオマスから水のみを吸い上げる機構を開発し、藻類を直接加熱することなく、水のみを蒸発させることを可能としました。
3. 太陽光さえあれば特別な施設を必要とせず、円滑なバイオマス生産および純水製造が可能になることから、カーボンニュートラル社会の実現の基盤技術となることが期待されます。

国立大学法人筑波大学数理物質系 伊藤良一准教授、同藻類バイオマス・エネルギーシステム開発研究センター イスデプスキーアンドレアス研究員、渡邊信センター長らの研究グループは、太陽光を用いた含水バイオマス^{※1)}濃縮技術と純水製造を同時に実現する蒸発促進材料を開発しました。

熱に弱いバイオマスから水分を除去し濃縮する場合、凍結乾燥法や遠心分離法などが使われますが、その際、膨大な手間と大量の電気エネルギーが必要です。本研究グループは、マクロな多孔質構造^{※2)}を持つグラフェン^{※3)}の表面に、ミクロな多孔質構造を持つグラフェンを成長させた階層構造を持つグラフェンを作製し、これを太陽光集積部兼加熱部として用い、含水バイオマスに直接太陽光があたらないようにして加熱による細胞損傷を防ぎつつ、1時間当たり1.0 kW/m² (=真夏の正午の太陽光の強さ)の照射下で1.54 kg/m²の水分を蒸発させることに成功しました。

今回作製した、階層構造を持つグラフェンを用いることで、再生可能な太陽エネルギーによって、含水バイオマスから水分を除去すると同時に純水を製造できることから、これまで海水の淡水化などで純水を確保する選択肢以外に、藻類やその他濃縮が必要な含水バイオマスからも純水を製造しつつ、バイオマス燃料や肥料の生産を可能にする、新たなカーボンニュートラル実現に向けた有効な選択肢を提示できると期待されます。

本研究の成果は、2019年6月19日付「Advanced Sustainable Systems」で公開されました。

* 本研究成果は以下の事業・研究領域の支援によって得られました。

- ・ 高橋産業経済研究財団、前川報恩会、八洲環境技術振興財団、畠山文化財団
研究代表：伊藤良一（筑波大学数理物質系 准教授）
- ・ 科学研究費補助金 新学術領域研究「次世代物質探索のための離散幾何学」
研究代表：伊藤良一（筑波大学数理物質系 准教授）

研究の背景

バイオマスは、バイオマス発電などの再生可能エネルギー源や食糧増産のための肥料として期待されています。特に、藻類バイオマスは、カーボンニュートラルを構築できることから、化石エネルギーの代替資源に加えて、農業、環境産業、化学製品産業、医療・健康産業への応用へも可能性が広がっています。藻類バイオマスは、光合成によって増殖する生産工程のため99%以上が水分であり、図1 (a) のような様々な工程を経て、膨大な水分を取り除く必要があります。加熱により水分を蒸発させることはできますが、一般にバイオマスは熱に弱く、細胞が死滅してしまう問題点があります。そのため、凍結乾燥や凝集剤を加えて遠心分離するなど、手間がかかりかつエネルギー消費が多い手法が主流となり、それらを加味すればカーボンニュートラルは実現できていません。そこで、再生可能な太陽光エネルギーによってバイオマス成分に熱ダメージを加えずに水分を蒸発させる経済的な含水バイオマスの濃縮法が求められています。

その考え方として、図1 (b) のような局所加熱法があります。これは太陽光を熱に変換し、その熱を逃がさず、水に対流させずに一か所で集中的に加熱して一気に水を蒸発させる方法です。この手法により、太陽光が当たるグラフェンの上部では水が加熱され蒸発していき、含水バイオマスと接している下部から毛細管現象で水のみが上部へと輸送されていきます。上部のミクロな多孔質構造は藻類より小さいナノサイズの穴を持っているため、藻類が上部へ露出することを防いでいます。本研究グループは、この方法によるバイオマス生産の効率化を目指してきました。

研究内容と成果

本研究では、太陽光集光部兼加熱部を藻類含水バイオマスと接しないように工夫することで、バイオマス自身が加熱されることなく水分の蒸発を促進できるような階層構造を持つグラフェン材料の作製を目指しました。その結果、真夏の太陽光照射下でも熱ダメージがなく、1時間当たり1.54 kg/m²の純水を藻類含水バイオマスから取り除くことが可能になりました。

今回開発した階層構造を持つグラフェンは、100-300マイクロメートル径のマクロな多孔質構造を持つグラフェンの表面に100-200ナノメートル径のミクロな多孔質構造を持つグラフェンを組み合わせたものです。まず、発泡ニッケルの上にニッケルナノ粒子を担持した後、化学気相蒸着法 (CVD) 法^{注4)}を用いて、それらニッケルの表面に窒素を化学ドーピング^{注5)}したグラフェンを成長させ作製しました。その後、塩酸でニッケルを除去することで、図2のような階層構造を持つグラフェンを単離しました。これを電子顕微鏡で観察したところ、図2 (b-c) のように、100-200ナノメートルのミクロな多孔質構造を持つ窒素ドーピンググラフェンが、上部の表面を覆っていることが確認できました。また、断面は中空チューブが連続したマクロな多孔質構造を持っていることがわかりました (図2 (d))。ミクロな多孔質構造とマクロな多孔質構造の界面は、ナノレベルでスムーズに接合していること (図2 (e)) がわかりました。さらに、ミクロな多孔質構造部分の表面を高分解能の電子顕微鏡で調べると、図2 (f) のようにマクロ多孔質構造の上部が100-200ナノメートルのミクロな多孔質構造を持つ窒素ドーピンググラフェンで覆われ、高い結晶構造を持っていることが観測されました。光吸収特性を調べると、透過率が0%で反射率が5.5-8.0%であり、太陽光の95%程度を吸収することが明らかになりました。また、水との接触角を測定したところ、通常のグラフェンは疎水性ですが窒素ドーピングしたことにより親水性に変化し、水を吸い上げやすくなっていることがわかりました。

次に、このような階層構造を持つグラフェンを、蒸発促進材料として2.0重量%の藻類含水バイオマス (モノラフィディウム属) の表面に乗せ、1 m²当たり1.0 kWの疑似太陽光^{注6)}を照射して水の蒸発試験を行いました。図3 (a) に示したように、階層構造を持つグラフェンによる1時間当たりの水の蒸発量は

1.54 kg/m²であることがわかりました。水だけの場合は1時間当たり0.39 kg/m²、マクロな多孔質構造（水の吸い上げユニットだけ）の場合は1時間当たり1.22 kg/m²であることから、階層構造を持つグラフェンによる水の蒸発能力は著しく高いことがわかりました。また、階層構造を持つグラフェンとマクロな多孔質構造で表面を覆ったときの2.0重量%の藻類含水バイオマスからの水蒸発のサイクル耐久性について、2.5時間を1セットとして6セット調べました。水の吸い上げユニット（マクロな多孔質構造）だけの場合、サイクル回数を増やすにつれて蒸発量が減り、6セット終了時には蒸発能力が19%低下していることがわかりました。一方、階層構造を持つグラフェンで表面を覆ったときの蒸発量は、6セット終了時でも蒸発能力に変化はありませんでした（図3 (b)）。試験後に、電子顕微鏡を用いて藻類の詰まり具合を観測したところ、水の吸い上げユニットだけの場合は表面まで藻類が偏析していることが明らかになりました。これは図1のように水の蒸発と共に藻類がどんどん表面に移動していき、最終的に目詰まりを起こしたと考えられます。階層構造を持つグラフェンでは、表面に藻類が偏析していないことが確認され、これは上部のミクロな多孔質構造が表面への藻類の移動を物理的に遮断し、継続的な蒸発が可能になったためと考えられます。

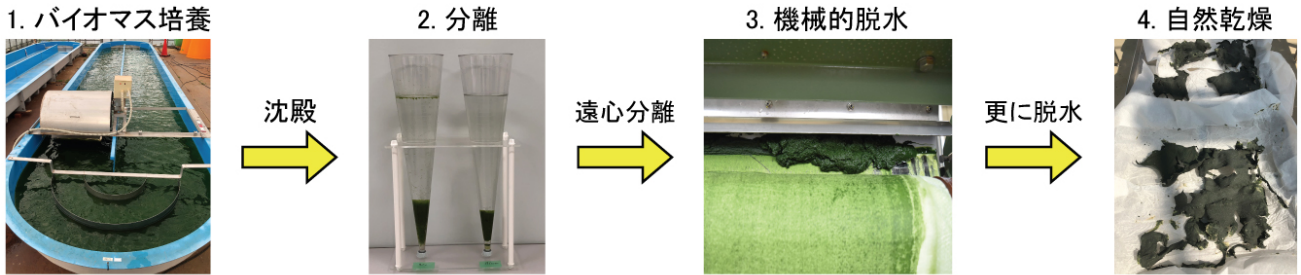
ここで、2.0重量%藻類含水バイオマスだけの場合は、1時間当たり1.37 kg/m²で階層構造を持つグラフェンによる蒸発量と近い値を示していることから、そもそもグラフェンで覆う必要性について検証しました。疑似太陽光を2時間照射した後の状態を観察してみると、図4 (a)のように、藻類含水バイオマスに直接太陽光を照射した場合は変色が見られました。光学顕微鏡で細胞を観察したところ、熱により細胞が機能停止し、脂質が飛び出して丸い球体を形成していることがわかりました。一方で、図4 (b)に示したように、階層構造を持つグラフェンで表面を覆った場合は、疑似太陽光照射後も、もともとのバイオマスの状態を維持し、細胞に熱による損傷がないことがわかりました。その原因を探るため、疑似太陽光照射時の含水バイオマス上の熱分布を調べました。図4 (c-d)は2.0重量%含水バイオマスだけの場合の熱分布ですが、表面から3 mm程度下部まで熱が分散していました。図4 (e-f)は階層構造を持つグラフェンで2.0重量%含水バイオマスを覆った場合ですが、熱が表面上部のごく一部（多孔質グラフェンの上部のみ）に集中し熱の拡散が抑えられていることがわかりました。また、到達温度も2.0重量%含水バイオマスだけの場合と較べて10度程度高く、熱が一か所に集中していることが確認できました。これにより、含水バイオマスに直接太陽光を照射した場合は、幅広く煮られている状態となり細胞が熱損傷する一方、階層構造を持つグラフェンで表面を覆った場合は上部（グラフェン部分）に熱が集中し、細胞に損傷を与えることなくうまく水の蒸発ができていたことが示唆されました。このように、異なるサイズの多孔質構造を組み合わせることで水の蒸発量を増大させつつバイオマスに熱ダメージを与えないことが可能となりました。最後に、一般的な水質検査法で蒸発した水を調べたところ、蒸留水レベルの純度が得られ、農業用水や工業用水には問題なく使用できることが確認されました。

今後の展開

本研究で開発した階層構造を持つグラフェンは、再生可能エネルギーである太陽光を用いて、細胞への熱ダメージを与えることなく含水バイオマスの水分を蒸発させることができることから、これまで凍結乾燥や遠心分離を行っていたバイオマス分野への応用が期待されます。また、本技術を用いれば、有用なバイオ資源の効率的生産を促しつつ、純水製造も可能となるため、海水や含水バイオマスなど水源を選ばず、幅広い用途・応用展開が考えられます。今後は、カーボンニュートラル実現に向けて本技術の実用化を目指し、企業との連携を進めていく予定です。

参考図

(a) バイオマスの一般的な脱水・乾燥工程



(b) 太陽光を用いた水の蒸発メカニズム

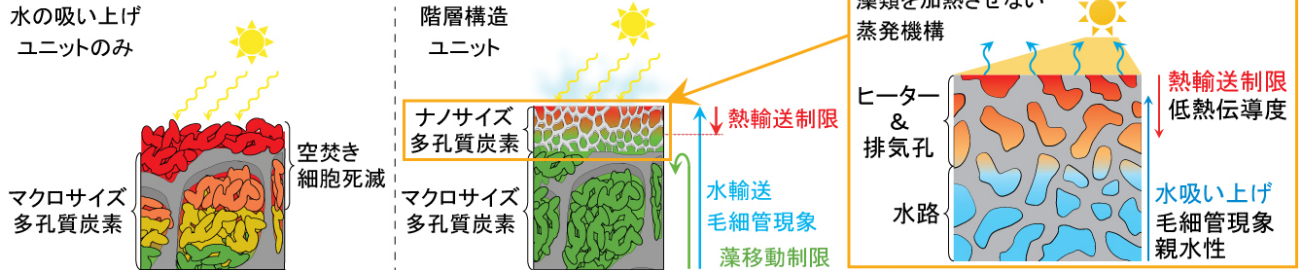


図1. (a) 一般的な藻類含水バイオマスの脱水・乾燥工程、(b) 太陽光を用いた水蒸発メカニズムと(c) 階層構造を持つグラフェン。

(a) 藻類含水バイオマスの場合、大きな培養池で培養した後、凝集剤を混ぜて自然沈殿をさせて水分と藻類を分離する。その後、遠心分離機によりさらに分離したのち、機械的に押しつぶして藻類から残りの水分を搾り取る。その後、天日干しによって完全に乾燥させる手順を取る。

(b) マイクロサイズの多孔質グラフェンの場合、上部の表面から水が蒸発していく。毛細管現象によって、表面で蒸発した水分が下部から上部へと輸送されるが、その際、藻類も上部へ移動してしまう。蒸発を繰り返していくと最終的に空焚き状態が発生し、細胞が死滅してしまう問題点があった。一方で、マイクロサイズの多孔質グラフェンの表面に、藻類を加熱させない蒸発機構（低熱伝導度による熱拡散抑制と毛細管現象による水の吸い上げ）を持ち、かつ藻類が入り込めないナノサイズの多孔質グラフェンを接合することで、藻類の移動を物理的にブロックすることが可能となる。これにより、上部で太陽光を集光し、かつ、水のみを集中的加熱できる階層と、水を下部から上部へ輸送する階層を併せ持つ多孔質グラフェンを実現した。

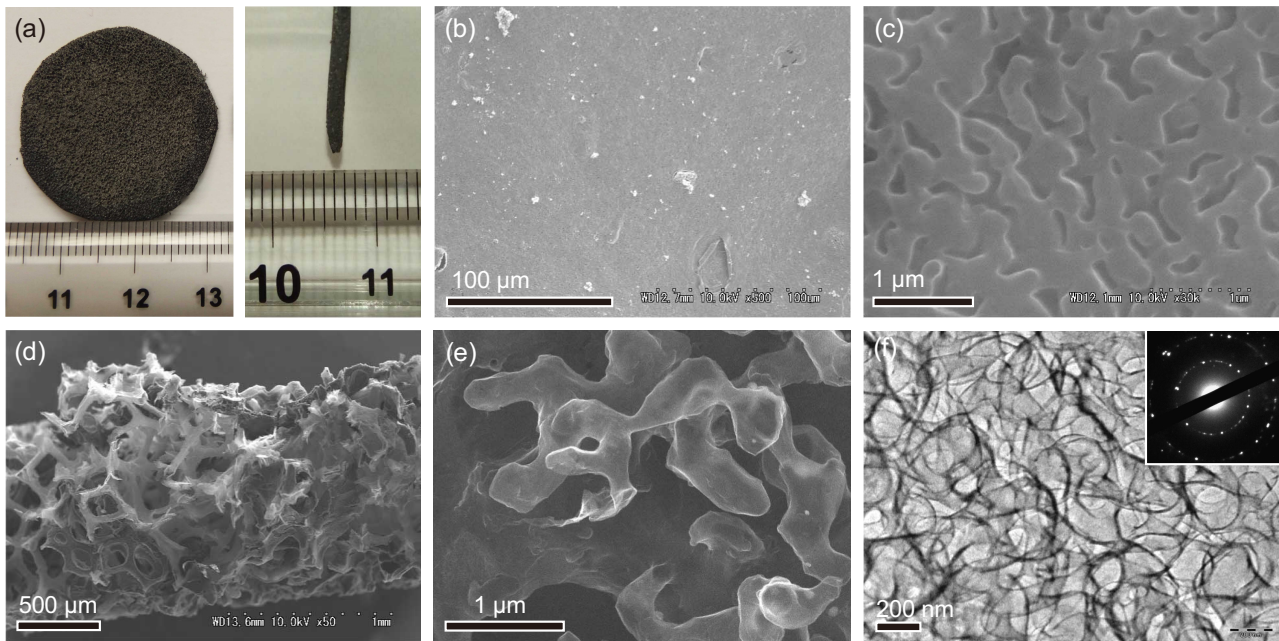


図2. 階層構造を持つ多孔質グラフェンの顕微鏡像

(a) 階層構造を持つグラフェンの実寸の光学顕微鏡写真（直径 2.7cm、厚さ 1.7cm）。グラフェンは透明ディスプレイで使用されているが、多孔質構造を持っていることから光をよく吸収する特性を持つ。

(b) 階層構造を持つグラフェンの上部の表面の低倍率電子顕微鏡像。ミクロな多孔質構造で覆われている様子を示している。

(c) 階層構造を持つグラフェンの上部の表面の高倍率電子顕微鏡像。ミクロな多孔質構造で覆われている様子を示している。

(d) 階層構造を持つグラフェンの断面の電子顕微鏡像。表面が上で底面が下を示し、断面の中央部分は空隙が確認された。

(e) ミクロな多孔質構造を持つグラフェンとマクロな多孔質構造を持つグラフェンの界面の電子顕微鏡像。物理的に乗せたのではなく、両者がナノレベルでスムーズに接合している様子を示している。

(f) (b)の拡大図にあたるミクロな多孔質構造を持つグラフェンの電子顕微鏡像。グラフェンが高い結晶性を持つことが電子線回折像から確認された。

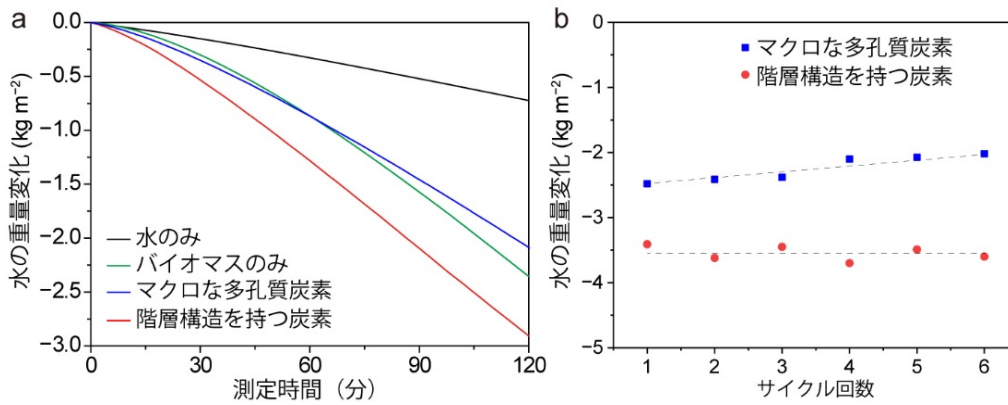


図3. 真夏の太陽光の強さを持つ疑似太陽光を照射したときの水の重量変化

(a) 階層構造を持つグラフェン、マクロな多孔質構造を持つグラフェン、2.0 重量%含水バイオマスのみ、および水のみに対して、1 m² 当たり 1.0 kW の疑似太陽光を照射したときの水の重量変化（水の蒸発量）を測定した。

(b) 階層構造を持つグラフェンとマクロな多孔質構造のみを持つグラフェンに対して、1 m² 当たり 1.0 kW の疑似太陽光を繰り返し照射したときの水分の蒸発量（水の重量変化）を測定した。マクロな多孔質構造を持つグラフェンは、繰り返し使用を続けると、水の蒸発量がサイクル回数と共に減少していった。

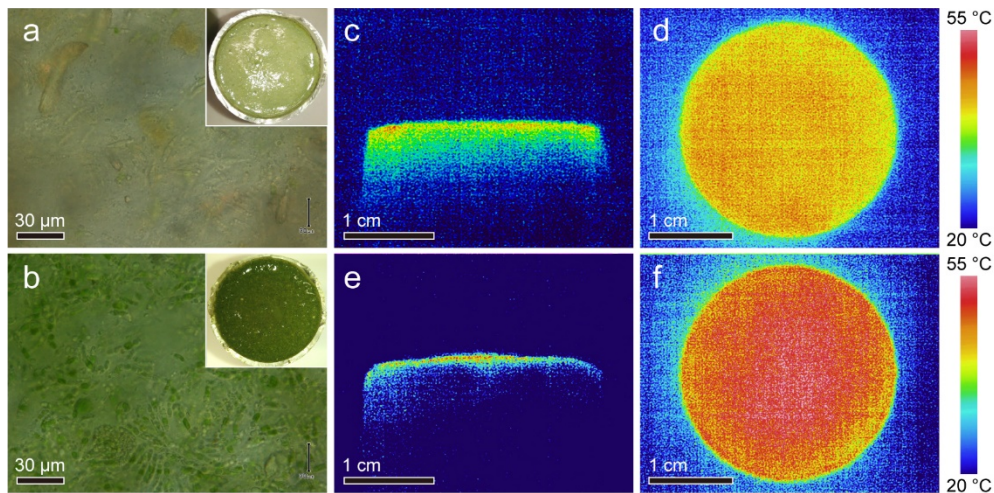


図4. 疑似太陽光を照射したときの含水バイオマス中に存在する細胞の変化と温度分布

(a) 2.0 重量%含水バイオマスのみの 1 m^2 当たり 1.0 kW の疑似太陽光を照射した後の状態。バイオマスが白く変色し光学顕微鏡より細胞が損傷していることが確認できた。

(b) 階層構造を持つグラフェンで表面を覆った 2.0 重量%含水バイオマスの 1 m^2 当たり 1.0 kW の疑似太陽光を照射した後の状態。バイオマスの変色が観察されず光学顕微鏡より細胞に損傷がないことが確認できた。

(c-d) 2.0 重量%含水バイオマスに 1 m^2 当たり 1.0 kW の疑似太陽光を照射しているときの温度分布。広範囲に熱が拡散していることが確認できた。

(e-f) 階層構造を持つグラフェンで表面を覆った 2.0 重量%含水バイオマスに 1 m^2 当たり 1.0 kW の疑似太陽光を照射しているときの温度分布。2.0 重量%含水バイオマスに比べて 10 度以上温度上昇が高く、非常に狭い範囲にしか温度が分布していないことが確認できた。

用語解説

注 1) 含水バイオマス

ここでは微細藻類の培養液サンプルのこと。一般的な培養液中の水分は 99%、残りの 1% が藻類バイオマスである。

注 2) 多孔質構造 (マクロ/ミクロ)

多孔質は、物質の内部にマクロサイズからミクロサイズの細孔がランダムにつながったスポンジ構造体のこと。例えば、図5の金の場合、ひも状に連続した金の中に、スポンジ状に穴が開いたような構造を形成している。多孔質構造を持つ物質では、この穴とひも状構造がナノメートルからマイクロメートルサイズで維持されている。

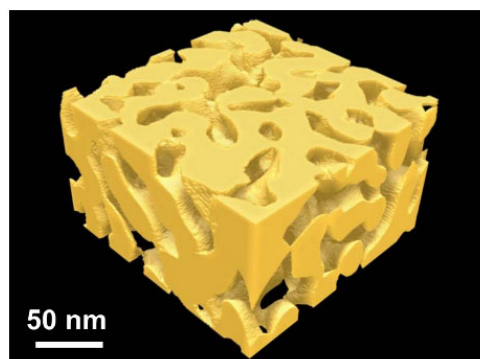


図5 多孔質構造の3次元立体図

注3) グラフェン

炭素原子がハチの巣状の六角形構造にて構成された二次元平面上に広がったシート状の材料であり、原子1個の厚さからなる。理想的な平面構造を持ち、通常のシートが重なった三次元構造と違い特異な機能性を示す。近年では、エネルギー材料への応用が期待されている。

注4) 化学気相蒸着 (CVD) 法

目的物質の前駆体を含んだガスを高温で加熱しながら流すことにより、化学的に薄膜する手法である。熱分解された分子は基盤表面上で化学反応を起こし、その反応によって1層から数層の膜を作製することができる。

注5) 化学ドーブ

材料結晶内に異種元素を意図的に少量添加することをいう。その異種原子内の電子や正孔を利用し、添加濃度を調整することで、電子状態や物理的特性などを制御することが可能であり、半導体の分野で多く用いられる。

注6) 疑似太陽光

太陽が出ていないときにでも実験が行え、科学的に定量評価できるようにソーラーシミュレーターで太陽光の再現をした疑似太陽光のことを意味する。正午の真夏の太陽光の強さは1 m²当たり 1.0 kWと言われており、太陽光熱を用いる研究の光の強度の基準とされる。

掲載論文

【題名】 Damage-Free Solar Dewatering of Micro-Algal Concentrates via Multi-Functional Hierarchical Porous Graphene

(多機能を持つ多孔質グラフェンによる太陽光を用いた熱損傷がない藻類バイオマス液体からの水の蒸発)

【著者名】 Yoshikazu Ito, Yuto Habata, Hirotaka Kuramochi, Emi Kusuda, Kailong Hu, Hideki Masuda, Jun-ichi Fujita, Yuki Nagata, Makoto M. Watanabe, Andreas Isdepsky

【掲載誌】 Advanced Sustainable Systems (DOI: 10.1002/adsu.201900045)

問合わせ先

伊藤 良一 (いとう よしかず)

筑波大学 数理物質系 准教授

Isdepsky Andreas (イスデプスキー・アンドレアス)

筑波大学 藻類バイオマス・エネルギーシステム開発研究センター 研究員