

# キチン系マテリアルを用いた燃料電池の創製と プロトン伝導機構に関する研究

川端 隆

# キチン系マテリアルを用いた燃料電池の創製と プロトン伝導機構に関する研究

## 目次

1 緒言	
1-1 キチン系マテリアル	4
1-2 燃料電池	6
1-3 本研究の目的	8
2 実験方法	
2-1 キチン系マテリアル電解質の作成	10
2-2 燃料電池の創製および <i>i-V</i> 測定	10
2-3 水和数の測定	11
2-4 FT-IR 測定	11
2-5 プロトン伝導測定	11
2-5-1 インピーダンス測定用試料作成	11
2-5-2 インピーダンス測定	12
2-6 配向性キチン・キトサンの調整	13
2-7 粉末 XRD 測定	13
2-8 プロトン伝導の熱依存性測定	13
3 結果および考察	
3-1 キチン系マテリアルシートを用いた燃料電池	14
3-2 キチン系マテリアルシートにおけるプロトン伝導性	16
3-2-1 相対湿度と水和数	17
3-2-2 プロトン伝導度の水和数依存性	18
3-3 アセチル基の役割	21
3-4 プロトン伝導度における方位依存性	25

3-5 キチン系マテリアルのプロトン伝導経路	27
3-5-1 キチン系マテリアルの水和と構造	28
3-5-2 キチン系マテリアルのプロトン伝導性と活性化エネルギー	30
4 結言	35
謝辞	37
参考文献	38

## 1 緒言

### 1-1 キチン系マテリアル

キチン(chitin)とは直鎖型の含窒素多糖高分子で、多糖類の一種である。別名はポリ- $\beta$ 1-4-*N*-アセチルグルコサミンである。キチンは我々の身近なところに広く存在しており、カニの甲羅やエビの殻などの節足動物や甲殻類の外骨格、軟体動物の殻皮の表面などの主成分として存在し、さらには、キノコ類など菌類の細胞壁の主成分としても知られている。このように生物生産量が多く、水産加工廃棄物として多量に排出されていることから、キチンは優れたバイオマスとして近年注目を浴びている物質である。本研究で取り上げるキチン系マテリアルとは、キチンとキトサン(chitosan)からなるマテリアルを指す。キトサンとは、キチンの脱アセチル化体のことであり、別名ポリ- $\beta$ 1-4-グルコサミンのことである。キトサンは、濃アルカリを用い、還流条件でキチンを処理することで得られる。図 1-1 にキチンとキトサンの構成単位 1 つの化学構造を示す。このように、キチンとキトサンとでは官能基が異なり、キチンではアミノアセチル基が、キトサンでは脱アセチル化されているためアミノ基が結合している。また、キチンには二つの結晶多形が知られており、逆平行構造鎖の  $\alpha$  キチンと平行鎖構造の  $\beta$  キチンがある。これらの内、 $\alpha$  キチンは甲殻類の外骨格などの主成分であり、 $\beta$  キチンは珪藻の棘条、ハオリムシの棲管やイカの中骨などのいくつかの水生生物から得られることが知られている[1-7]。

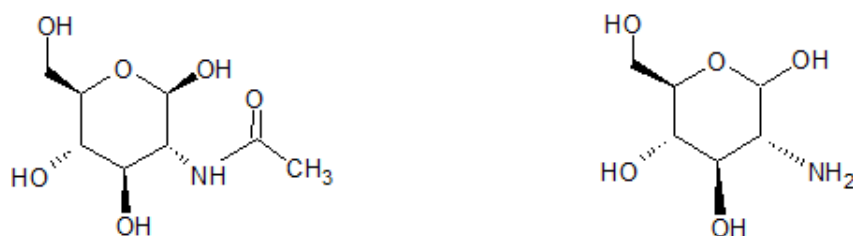


図 1-1. キチン 1 分子 (左) とキトサン 1 分子 (右) の化学構造.

キチンの研究報告は 1800 年代初頭ごろから確認されていたが、結晶構造に関する報告が現れ始めた 1900 年代を境に数多く出版されている。Sawada らの報告にもこれまでのキチンの結晶構造の研究について経緯が示されている[8]。キチンの最初の結晶構造は、Gonell, Meyer と Pankow, Lotmar と Picken はロブスターの腱を用いて報告している[9-11]。これ以降も結晶構造については、より優れた構造解析装置の出現に合わせ、近年に至るまで研究されてきている。以上のキチンの結晶構造の報告を皮切り

に、1950 年以降キチンやキトサンの研究が様々な分野で行われてきた。

例えば、汚水中の有害分子の吸着材としての利用価値を見出そうとする基礎的研究が知られており、一例として、Nair と Madhavan によるキトサンの、水銀イオンの吸着に関する報告や[12]、Peniche-covas らによる、水銀イオンの吸着率に関する報告がある[13]。金属イオン以外にも、Schwarz らはキトサンが硫酸イオンの吸着作用を示すことを報告しており、キトサンは吸着材としての機能を持つことを示唆している[14]。水銀イオンや鉄イオン以外にも、Jha らはキトサン粉末がカドミウムイオンを吸着することを報告しており、人体に有害であるイオン種がキトサンにより除去できる可能性を示唆している[15]。他にも、Wei らはキチンが、水質汚染の主要な原因の一つである繊維産業などで用いられるアシッドイエロー25 と呼ばれる着色剤を除去するための吸着剤として適していることを報告している[16]。キトサンがイオン吸着作用をもつことから、Allan らは、キトサンが紙の湿潤強度を高める作用をもつことについて報告している[17]。このように、キチンあるいはキトサンを吸着材として利用した報告研究は数多く存在しており、多くのイオン種がキチン・キトサンに吸着されることが報告されている。

また、医療分野における研究も 1970 年代からさかんに行われている。医療分野でのキチン系マテリアルの研究内容は、キチンやキトサンに化学修飾を施し、コーティング剤や創傷被膜保護材など用途によってその効果を評価した基礎的研究がほとんどである。医療分野がこのキチン系マテリアルに着目する理由は、キチンが自然界に豊富に存在していること、生物で多く生産されるため生体親和性が高いことにある。例えば、Balassa らや Malette らはキチンやキトサンのこの優れた生体親和性に着目し、キチンが創傷に対し回復速度を上げることを報告しており[18, 19]、Sandford らは、キトサンの皮膚への有用な置換効果を報告している[20, 21]。他にも、Nunthanid らは、5-アミノサリチル酸錠剤の新しい圧縮コートとして、噴霧乾燥した酢酸キトサンとエチルセルロース使用すると、錠剤の崩壊遅延が起き、腸への薬物輸送への利用可能性について報告している[22]。医療分野とは異なるが、Tripathi らはキトサンの抗菌活性に着目し、食品包装用のキトサンベースのフィルムの調製を行い、フードパッケージへの利用価値を示唆している[23]。これらのように、キチン系マテリアルは、抗菌活性に着目したものから、生体親和性を利用しその効果について調べたもの、薬物のコーティング剤への応用など幅広く医療分野およびその派生的な分野において研究が行われてきている。

さらに、キチン・キトサンは近年、電気デバイスの分野においても研究が開始されている。こちらは、ごく近年にいくつか報告されており、Schulte ら(2013 年)や Kim ら(2015 年)によってキトサンが、電気化学センサーのコンポーネントやバイオエレクトロニクスとして利用できる可能性を報告してい

る[24, 25]. しかし、このような電気化学分野での報告はまだわずかであるのが現状である。さらに、キチン系マテリアルを実際にデバイスやもの作りとして用いた発展的な研究についての報告はさらに少ないことも現状として挙げられる。

以上のように、キチン系マテリアルの研究は、大別して工業分野や医療分野で多くの研究がなされており、キチン系マテリアルの有用性が示唆されている。これは、キチン系マテリアルが生物生産量の多い優れたバイオマスであること、生体親和性および生分解性を持つこと、イオン吸着能を持つために由来している。このことから、キチン系マテリアルは、環境にも生物にも優しい機能性マテリアルであることがわかる。

## 1-2 燃料電池

現在、次世代のクリーンエネルギーとして燃料電池が注目されている。よく知られているように燃料電池とは、水素と酸素から水を生成する際の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する電池のことである。様々な携帯デバイスなどによく使用されている Li イオン電池は、発電ではなく蓄電であり、別の電源が必要不可欠であるが、燃料電池は違う。また、燃料電池は、化学エネルギーを直接電気に変換するため、発電効率が高く、燃料となる水素を与え続けることで電解質の劣化などがない限り半永久的な発電が可能となっている。例えば、火力発電の場合、化学エネルギーを持つ石油等を燃焼し熱エネルギーへ、熱エネルギーを持った蒸気はタービンを動かし運動エネルギーへ、そして運動エネルギーは電気エネルギーへと変換されるため、それぞれのプロセスでエネルギーロスが生じ、発電効率は 40%程度となる。一方、燃料電池では、先にも述べたように化学エネルギーを直接電気エ

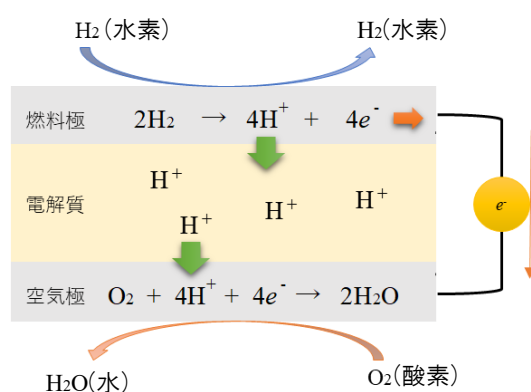


図 1-2. 燃料電池の発電機構[26]

エネルギーに変換できることから、エネルギーロスが少なく発電効率は 60%程度となる。

燃料電池は、その構造がシンプルであることも魅力の一つである。燃料電池の構造は、燃料を与える側の電極（燃料極）と空気中の酸素を与える電極（空気極）を用意し、燃料電池の核となる電解質をこの二つの電極で挟むことで作製することができる。図 1-2 に燃料電池の発電メカニズムを示す。燃料となる水素が燃料電池の燃料極に供給されると、この燃料極の材料である白金が水素の電離反応を触媒する。これによって生じた電子は燃料電池の空気極へとつながる外部回路を通り、プロトンは電解質内をすることでこの空気極へと移動する。そして、この空気極では酸素ガスあるいは空気中の酸素が供給されることで、燃料極と電解質から移動してきたプロトンおよび電子と反応し水を生成する反応が起きる。この水素と酸素から水が生成する反応過程を、燃料電池は水素の電離反応を利用することで発電している。燃料電池において重要な要素は、①電子は外部回路を通ること、②電解質はプロトンのみを通す性質であることである。つまり、燃料電池として機能するか否かは電解質により決定される。

燃料電池の起源は 1800 年ごろであり、William Robert Grove によって希硫酸系液体を電解質に用いた燃料電池が最初に作成された[27]。1955 年になり W Thomas Grubb らによって、スルホン基で修飾されたスチレンによるイオン交換膜が考案され、固体高分子形燃料電池（PEFC）が開発された[28]。その後、有人宇宙飛行計画に使用されたことで注目を浴びた燃料電池は、1980 年ごろからは、電解質にリン酸をマトリックスに含浸させたものを用いるリン酸形（PAFC）や、炭酸リチウムや炭酸ナトリウムを用いた熔融炭酸塩形（MCFC）、安定化ジルコニアなどを用いた固体酸化物形（SOFC）など様々なものが開発された[29]。中でも、SOFC は PEFC とならんで固体中をイオンが伝導する珍しい現象であったため、物理現象として高い興味対象となり、固体イオニクスという研究分野が生まれた。

前述の通り、燃料電池にはいくつかの種類が存在している。電解質部に固体を用いたものは「固体燃料電池」、水素燃料を与える燃料電池は「水素型燃料電池」など電解質の材質や与える燃料によって呼称は様々である。図 1-2 に示されている発電機構モデルは水素型燃料電池であり、水素型燃料電池は、電解質中にプロトンのみが伝導することで燃料電池として機能する。また、水素型燃料電池は、PEFC で構成されることが多く、最近は見られる機会も多かった家庭用定置燃料電池などがそれに挙げられる。電解質中にプロトンのみが輸送される機構以外にも、燃料電池の種類によって、酸素

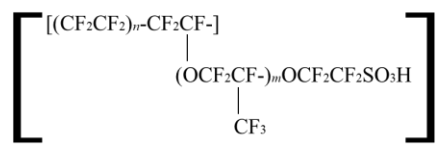


図 1-3. Nafion® の構造[30,31].

イオンやアンモニウムイオンなどを選択的に伝導し発電するタイプも存在している。このように、特定のイオン種のみが電解質を伝導することによって、燃料電池は発電を実現する。水素型燃料電池の他にもダイレクトエタノール型燃料電池なども存在するが、ダイレクトエタノール型においても電解質はプロトンのみを輸送する性質を持つことで発電が可能となる。つまり、プロトン伝導性を持つ物質であれば、水素型でもダイレクトエタノール型でも用いることができる可能性がある。本研究では、水素型燃料電池の研究は進んでおり、プロトン伝導機構がいくつか推定されていることから、水素型燃料電池について研究を行った。

現在、よく利用されている水素型燃料電池は、燃料極と空気極に白金触媒、電解質には Nafion<sup>®</sup> と呼ばれている固体高分子膜が用いられている。Nafion<sup>®</sup> は 1987 年に登場して以降、優れた発電特性を有する燃料電池の電解質として知られている。Nafion<sup>®</sup> は、加湿条件下で水和を形成することで高いプロトン伝導性を実現することが明らかにされており、これによって燃料電池の高い出力を実現している。

経済産業省は、分散型発電が可能で災害に強い家庭用燃料電池を 2050 年までを目途に普及させることを目標に掲げており、そのために燃料電池の低コスト化に強く関心を寄せている。このことからわかるように、燃料電池の研究・開発は今後さらに発展し、飛躍的な低コスト化への実現の後、市場の拡大化が期待されている。しかし、現在広く利用されている Nafion<sup>®</sup> は、優れた発電特性を有するものの、燃料電池の発展と普及を妨げるいくつかの課題を持っている。図 1-3 に示されるように、Nafion<sup>®</sup> はスルホン基や多くのフッ化物をその分子構造内に持っており、難分解性であることから、製造廃棄時に環境負荷を伴うこと、さらに 1m×1m が約 60 万円と高コストであることなどが挙げられる。近年問題となっている廃棄プラスチックによる環境汚染から、燃料電池も、低コスト化と環境に優しい生分解性を持つものが要求されているのが現状である。今後のこの分野に対するさらなる研究によって、Nafion<sup>®</sup> に代わる新規材料が創製されていくと考えられる。

### 1-3 本研究の目的

1-1 章で述べたように多糖類の一種であるキチン系材料は、自然界に豊富に存在し、生物由来であることから生分解性をもつ、低コストかつ環境に優しい材料である。この理由から、これまで、このキチン系材料の新たな利用価値を見出すため、医療分野や工業分野など様々な分野で研究が行われてきた。しかしながら、燃料電池などが挙げられるエネルギー分野におけるキチン系材料の基礎的研究はほとんどなく、応用的研究に至ってはまだ報告がされていないのが現状で



ある。

また、1-2 章でも示したが、次世代のクリーンエネルギーとして燃料電池が注目されている。その燃料電池の中でも現在最もよく利用されているのは PEFC である。PEFC の電解質膜には Nafion<sup>®</sup> が用いられており、この物質は加湿条件下で水和を形成し優れた発電特性を有するが、高コストかつ製造廃棄時に環境負荷を伴う電解質であり、これに対する改善が強く望まれている。特に次世代のクリーンエネルギーとして、CO<sub>2</sub> の削減や環境負荷の低減、低コストを達成するものが望ましいことを考慮すると Nafion<sup>®</sup> はこれらの要求を満たしていない。そのため、これらの要求を満たすためには、Nafion<sup>®</sup> のような化学重合によって得られる高分子材料のとは全く異なる電解質の探索が非常に重要となる。しかし、燃料電池の電解質はプロトンのみを通す性質をもつことが必要条件であり、この性質を有する物質は非常に少ないことで知られている。

生体高分子はその構造中に水和を形成するものが多く、燃料電池の電解質に用いることができる可能性を持っている。生体高分子は自然由来であるため、安価に入手でき、環境負荷を伴わない理想的な材料となりうる。ごく最近、図 1-4 に示されるように、タンパク質の一種であるコラーゲンはプロトン伝導性を有し、DNA やコラーゲンが燃料電池の電解質に利用できることが Matsuo らにより報告されている[32, 33]。また Matsuo らは、コラーゲンは、加湿条件下でプロトン伝導体となることが報告しており、構造中に形成される水和（ウォーターブリッジ）がプロトン伝導を導くことを明らかにしている。コラーゲンなどの生体高分子は低コストで環境に優しく、良好なプロトン伝導性を示すマテリ

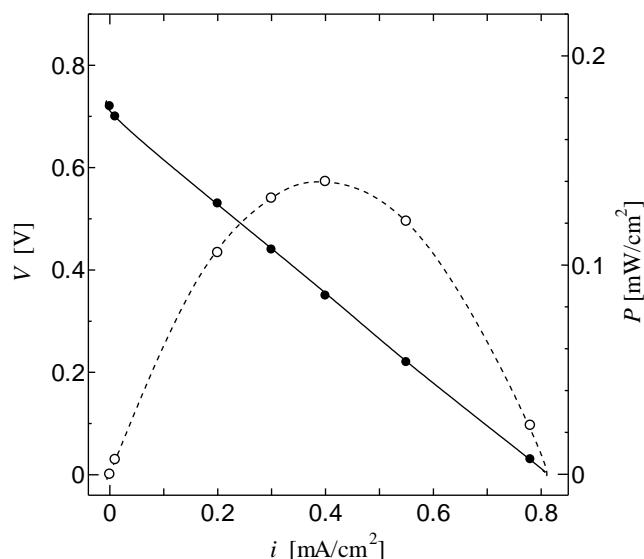


図 1-4. コラーゲン電解質を用いた燃料電池の発電特性[33]。

● :  $i$ - $V$ 特性    ○ : 電流出力特性

アルであるが、燃料電池電解質として用いる上では更なる出力密度の向上が求められている。出力密度は高いほど、電池の体積を小さく抑えることができるため可搬性や汎用性が向上する。そのため、より出力密度の高い新たな生体高分子の探索を行うことは非常に重要である。本研究では、生体内で水和を形成し重要な役割を果たす多糖類に着目し、特に自然界で豊富に存在するキチン系マテリアルが燃料電池に利用することができれば、多糖類の新規クリーンエネルギー分野への発展へとつながると考え、キチン系マテリアルを用いた世界初の多糖類電解質燃料電池の創製を試み、さらに、プロトン伝導から評価を行った。本研究は、バイオポリマーのエネルギー分野への参入ならびに発展に貢献し、より優れたプロトン伝導特性を有するバイオマテリアルにおける、発展応用研究や探索に寄与すると考えられる。

## 2 実験方法

### 2-1 キチン系マテリアル電解質の作成

キチン系マテリアル電解質の作成に、純度 99%、平均繊維径 10~50 nm, 2% (w/v), キチンスラリー(スギノマシン製)と 2 % (w/v) キトサンスラリー(スギノマシン製)を用いた。これらのスラリー試料に対し過剰量の精製水を加え、キチンまたはキトサン分散液を作成した。Polytetrafluoroethylene (PTFE) 濾過膜を用いて吸引濾過を行い、この分散液からゲル状のシート試料を得た。得られたゲル膜は、恒温乾燥機にて 12 時間乾燥することで成膜した。キチンを用いて成膜したものをキチンシート、キトサンを用いて成膜したものをキトサンシートとし、各電解質膜を作成した。

### 2-2 燃料電池の創製および*i-V*測定

図 2-2 は創製された燃料電池の構造を示している。本図における、燃料極および空気極の電極材料に白金メッシュを用いた。キチン電解質の場合、キチンスラリーをベースにした白金担持カーボン (Pt-C) ペーストを電解質に塗布し、そのペーストの上から白金電極を重ねた。キトサン電解質の場合、キトサンスラリーをベースにした Pt-C ペーストを電解質に塗布し、白金電極をその上から重ねることで、燃

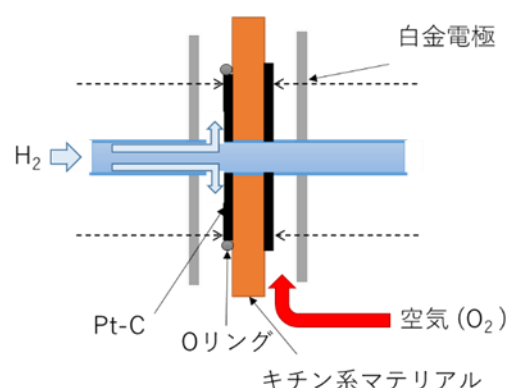


図 2-2. キチン電解質を用いた燃料電池の構造.

料電池を創製した。

創製された燃料電池の発電特性は、Auto PEM 燃料電池評価システム（東陽テクニカ）を用いて、水素流量 0.25 L/min, 空気流量 1.0 L/min の条件下で測定した。

## 2-3 水和数の測定

2-1 章と同様にキチンスラリーおよびキトサンスラリーから、シート試料を作成し、恒温乾燥機 24 時間処理後、乾燥重量が 1 g 程度となるようにキチンとキトサンシートを作成した。固定室温条件下において、セパレート型電子天秤 PA114 (Ohaus Corporation) を用いてキチンあるいはキトサンシートの乾燥重量を測定した後、電子天秤内を加湿し、相対湿度 100% 下に 4 時間置き湿潤重量に変化がなくなるまで放置した。その後、1 時間に相対湿度 3% 程度ずつ減少するよう緩やかに除湿し、湿潤重量の変化を測定した。水和数は、乾燥重量と湿潤重量の差から得られる水分子量と乾燥重量から得られるキチンあるいはキトサン分子量から見積もられた。

## 2-4 Fourier transform infrared (FT-IR) 測定

測定試料は、薄さ 20~30  $\mu\text{m}$  のキチンおよびキトサンシート、並びに 10% ごとにキチン含有量を変化させたキチン - キトサン混合膜を作成した。恒温乾燥機に 24 時間処理した乾燥試料と、4 時間相対湿度 100% 下に置いた湿潤試料を用い、FT-IR は NICOLET iS5 (Thermo Scientific Corporation) を使用し 400  $\text{cm}^{-1}$  から 4000  $\text{cm}^{-1}$  の波長領域で測定した。

## 2-5 プロトン伝導測定

### 2-5-1 インピーダンス測定用試料作成

キチン系材料電解質膜と同様の作成方法で、厚さ 70  $\mu\text{m}$  のキチンシートおよびキトサンシートを作成した。作成されたシート試料に、真空蒸着法を採って金蒸着を施し電極を作成した。図 2-3 は実際に電極を施した試料の模式図を示している。図 2-3 のように、電極は面内方向お

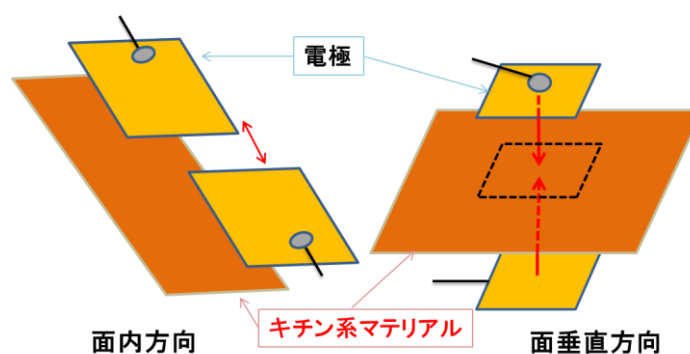


図 2-3. キチンあるいはキトサンシートインピーダンス測定用試料の準備。

よび面垂直方向の2方向を用意した。

### 2-5-2 インピーダンス測定

材料物性値であるプロトン伝導性を測定するにあたり、実験手法としてよく用いられる交流電流を用いたインピーダンス測定を行った。インピーダンス測定とは、前述の通り交流を用いて電圧と電流の比を測定し、抵抗値を導き出す手法のことである[26, 34-40]。通常、測定試料に電極を用意し、電流応答を測定する場合、直流抵抗測定を用いると絶縁体は電流負荷と同時に測定試料に分極が生じるため、すぐさま電流は急激な減少傾向を示す。しかし、インピーダンス測定では交流を利用しているため、試料に生じる分極がその周波数に追従可能な限り、電流が流れているようにふるまう現象が観測される。電氣的測定をおこなう際には、測定試料に銀ペイントや金薄膜などの電極がよく使用されるため、試料自体の抵抗（バルク抵抗）の他にこの電極と試料との間に生じる抵抗（電極界面抵抗）などのいくつかの抵抗成分が現れる。そして、一般的に試料中のバルクまたはバルク界面、電極界面の抵抗の順に抵抗の時間応答は長くなることが知られており、これらの時間スケールは、 $10^{-9} \sim 10^{-2}$  [s]と非常に大きい。したがって、直流抵抗測定を用いると時間分解能が問題となり、バルクあるいはバルク界面などの抵抗成分の分画が非常に難しくなる。しかし、インピーダンス測定では前述の通り交流を用いるため、周波数によってその逆数から直流電気応答に対する時間分解能が得られるため、それぞれの抵抗成分について調べることが可能となる。以上の理由から、インピーダンス測定は物質のプロトン伝導性を知る上で重要な手法となっている。

インピーダンス測定には、LCR メーター（Agilent E4980A）を用い、加湿条件下において、周波数0.1kHz～1MHzの間で測定した。プロトン伝導度は、測定されたインピーダンス  $Z$  の Nyquist plot によってバルクの抵抗値から見積もった。測定された試料は、キャパシタンス  $C$  と抵抗  $R$  の  $C$ - $R$  並列等価回路で表すことができることから、この  $C$ - $R$  並列等価回路によるインピーダンス  $Z$  は、次の式で表される。

$$Z = \frac{R}{1+(\omega CR)^2} - j \frac{\omega CR^2}{1+(\omega CR)^2} \quad (1)$$

ここで、 $\omega$  は角周波数、 $j$  は虚数単位である。ここで、 $R$  と  $C$  はそれぞれ単純な  $C$ - $R$  並列等価回路の抵抗と容量である。

$$Z' = \frac{R}{1+(\omega CR)^2} \quad \text{および} \quad Z'' = \frac{\omega CR^2}{1+(\omega CR)^2} \quad \text{とすると、} Z \text{ と } Z'' \text{ の関係は次のような方程式となる。}$$

$$(Z' - R/2)^2 + Z''^2 = (R/2)^2 \quad (2)$$

このように、(2)式は円の方程式となり、円弧と実軸のインピーダンス面の半円部分は、試料の単純な  $C$ - $R$  並列等価回路によって引き起こされる。したがって、これらを考慮すると、観察された  $Z$  の半円部分は、試料の本体（バルク）における抵抗と分極特性を表す。このことからバルクの直流抵抗  $R_{DC}$  は、測定されたインピーダンス面の実部の軸に円弧を外挿することによって導き出される。実軸との交点から角周波数  $\omega = 0$  のときの抵抗値が得られる。本実験では直流抵抗  $R_{DC}$  から直流伝導度  $\sigma_{DC}$  を得た。

## 2-6 配向性キチン・キトサンの調整

配向性キチンとしてよく知られているカニの脚の腱を使用し, Prosky らの方法に基づき, *Streptomyces griseus* 由来のプロテアーゼ (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) および *Aspergillus niger* 由来のアミログリコシダーゼ (F. Hoffmann-La Roche, Ltd.) 等を用いた酵素群を用いることでタンパク質の除去を行うことで精製した[41-43]。カニの足の腱 5g に対し, pH6.0 リン酸緩衝液 5 mL, 50  $\mu$ g/mL の *Bacillus subtilis* 由来  $\alpha$ -アミラーゼ (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) を 0.1 mL 加え 100°C のウォータバスで 30 分間インキュベーションし, その後, pH7.6 のリン酸緩衝液 50 mL に移し替えプロテアーゼ 5mg (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) を加えさらに 60°C で 30 分インキュベーションを行った。インキュベーション後, 0.21 N リン酸水溶液を加え pH4.5 に調整し, アミログリコシダーゼ 0.3 mg (F. Hoffmann-La Roche, Ltd.) を加えさらに 60°C 30 分インキュベーションした。インキュベーション完了後 60°C に温めた 95 % エタノール 280 mL を加え室温で 60 分放置し濾過を行った。78 % エタノール 20 mL を 3 回, 95 % エタノール 10 mL を 2 回, アセトン 10 mL を 2 回の洗浄を行い, さらに大量の精製水で十分な洗浄を行った。その後恒温乾燥機を用いて 105°C で 24 時間処理し配向性キチンを得た。配向性キトサンは, 配向性キチンを用い強塩基処理法により得られた[44-46]。50 % 水酸化ナトリウム 100 mL を用意し, 配向性キチン 2.5 g 入れ還流条件下で 5 時間処理することにより配向性キトサンを得た。

## 2-7 粉末 X-ray diffraction (XRD) 測定

配向性キチン・キトサンおよびキチン・キトサンシートの粉末を測定試料とし測定を行った。キチン系マテリアルの粉末試料を用いて粉末 X 線回折を利用して調べられた。X 線回折装置は Lab X XRD-6100 (SHIMADZU Corporation), 線源は Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$ ) を用い,  $\theta = 6^\circ$  から  $90^\circ$  の範囲で測定した [47, 48]。

## 2-8 プロトン伝導の熱依存性測定

測定試料は、キチン・キトサン配向性試料を用い、繊維方向と繊維垂直方向が測定方向となるように金蒸着を施し、インピーダンス測定用の電極を作成した。測定装置は、LCR メーターおよびセパレート型電子天秤 PA114 (Ohaus Corporation) を用いた。相対湿度 100 %における重量の変化が観測されなくなった後、内部ヒーターを用いて湿潤重量が変化しないように緩やかに加温しインピーダンス測定を行った。

## 3 結果および考察

### 3-1 キチン系マテリアルシートを用いた燃料電池

図 3-1-1 に実際に作成されたキチンシートとキトサンシートの写真を示す。これらのシート試料の厚さは約 70  $\mu\text{m}$  であり、電池作成時の圧着にも耐えうる強度を持つことが確認された。また、図 3-1-1(B) の写真に示されるように、キチンシートは、加湿下でもシート形状を保ち、耐水性(水を吸ったり、水によって変質したりしない、水に対して強い性質)があることがわかった。キトサンシートも同様に作成された(図 3-1-1(C))。

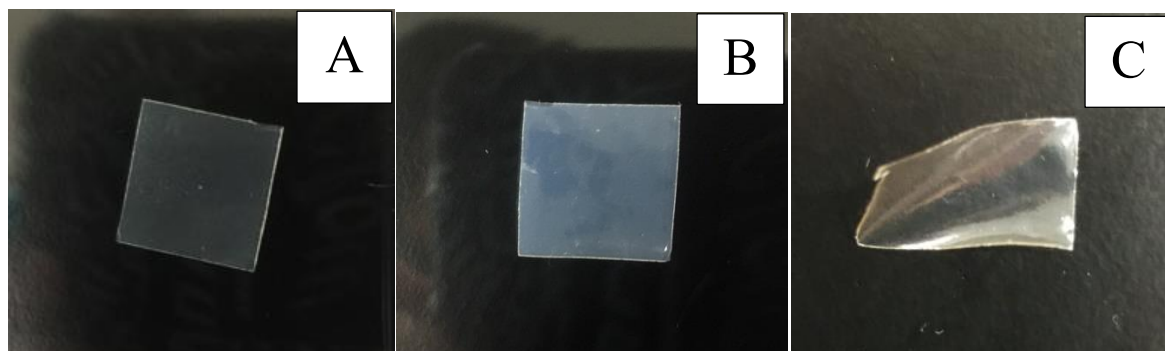


図 3-1-1. 乾燥(A) および湿潤(B)キチンシートと乾燥キトサンシート(C)の写真.

作成されたキチン系マテリアルのシート試料を燃料電池の電解質に用い、燃料電池の構造となるよう組み立てた。実際に作成された燃料電池の写真を図 3-1-2 に示す。図 3-1-2 から、組み立てられた燃料電池全体の大きさは、一円玉の直径程度であることがわかる。

次に、キチンシートを電解質に用いた燃料電池（キチン燃料電池）と、キトサンシートを電解質に用いた燃料電池（キトサン燃料電池）の加湿水素燃料を与えたときの発電特性について示す。図 3-1-3

は、キチン燃料電池の相対湿度 100% 下における発電特性を示している. 一般的な電池における  $i$ - $V$  特性は, その電池の内部抵抗によって負の一次関数として現れるが, 特に燃料電池の場合は低電流密度側と高電流密度側の減少傾向が大きく変化することで知られている[49]. 図 3-1-3 の結果から, キチン燃料電池は, 典型的な燃料電池の  $i$ - $V$  曲線を示し, キチン燃料電池から得られる開

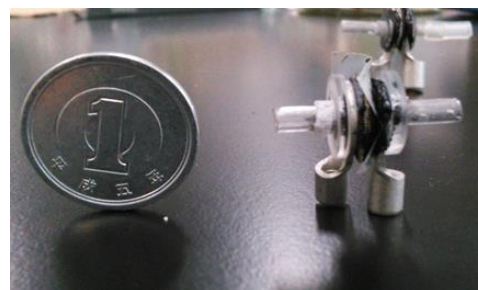


図 3-1-2. 創製された燃料電池の写真.

回路電圧は 0.77V, 最大出力密度は  $1.35 \text{ mW/cm}^2$  であることが明らかとなった. また, この  $i$ - $V$  カーブにおいて, 電流密度  $0 \text{ mA/cm}^2$  付近における小さな電圧の低下が観測された. ここで現れるこの電圧の低下は過電圧の影響によるものであると考えられる. このような過電圧による電圧の低下は, 燃料電池の  $i$ - $V$  特性でよく観測され, 燃料極側の活性化分極(電極反応の活性化エネルギーに起因する分極)

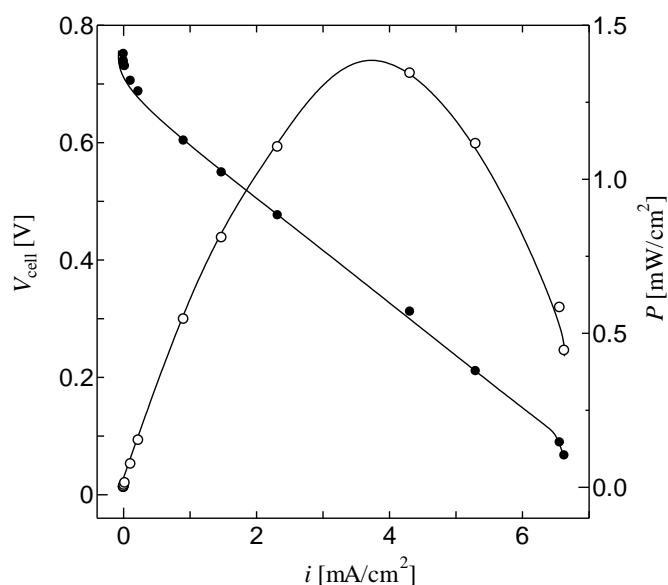


図 3-1-3. キチンシートを用いた燃料電池の発電特性.  
● :  $i$ - $V$  特性 ○ : 電流出力特性

によって引き起こされることが知られている[49]. 以上の結果から, キチン燃料電池の創製に成功し, 典型的な燃料電池の発電特性が得られることがわかった. また, ①空気極において水の生成が確認されたこと, ②水素燃料を与えることによってキチン燃料電池が発電したことは, キチンシートが燃料電池の電解質として機能していることを意味している. したがって, キチンはプロトン伝導体である

ことを示唆している。

図 3-1-4 にキチン燃料電池と同様に創製されたキトサン燃料電池の発電特性を示す。図 3-1-4 に示されるように、キトサン燃料電池の発電特性は、キチン燃料電池と同様に典型的な燃料電池の  $i$ - $V$  特性を示すことがわかる。また図 3-1-4 から、キトサン燃料電池における開回路電圧は 0.79 V であり、キチン燃料電池と同程度の値が得られることがわかったが、最大電流密度は  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  程度、最大出力密度は  $0.032 \text{ mW/cm}^2$  であることから、キチン燃料電池と比較し、出力は減少することが明らかとなった。キトサン燃料電池においても、発電時に空気極で水の生成が確認されたことから、キトサンもプロトン伝導体であることを示唆している。しかし、キトサン燃料電池においても、キチンシートと同じ膜厚  $70 \text{ }\mu\text{m}$  のキトサンシートが用いられたが、キチンとキトサン燃料電池において異なる出力が観測されたことは、キチンとキトサンにおける違い、つまり、アセチル基の有無が寄与していると考えられる。

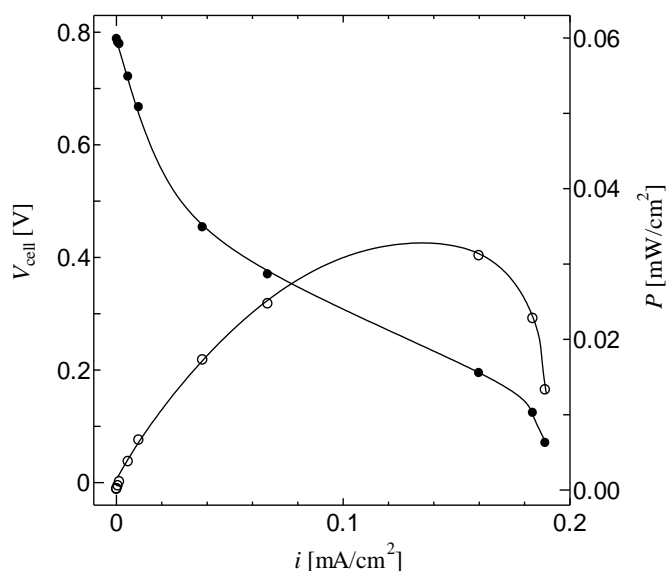


図 3-1-4. キトサンシートを用いた燃料電池の発電特性.

● :  $i$ - $V$  特性    ○ : 電流出力特性

以上の結果から、申請者は世界初のキチン系材料を用いた燃料電池を創製することに成功し、キチン系材料が燃料電池の電解質膜として利用できることを明らかにした。また、これらの結果は、プロトンのみを通す性質を持つ物質は非常に少ない中、図 3-1-5 のキチン燃料電池の無加湿下と加湿下における  $i$ - $V$  特性の比較で明確に示されるように、キチン系材料は加湿条件下においてプロトン伝導体になることを示唆している。さらに、キチン系材料はコラーゲンよりも高い最大出力密度を持っていることが明らかとなった。キチンおよびキトサン燃料電池において発電特性が



異なる値を示したことは、キチンとキトサンのプロトン伝導性の違いが起因していると考えられる。そして、このプロトン伝導性の違いは、キチンとキトサンの違いであることから、アセチル基の有無が寄与していると推察される。

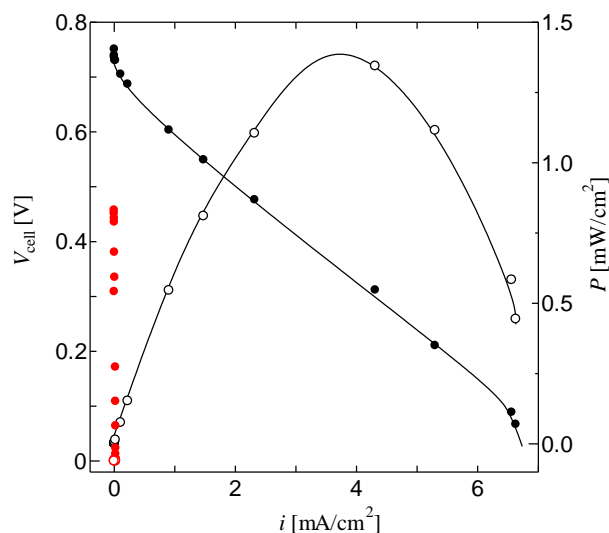


図 3-1-5. 無加湿下におけるキチン燃料電池の発電特性.  
 ● :  $i$ - $V$  特性 (無加湿) ○ : 電流出力特性 (無加湿)  
 ● :  $i$ - $V$  特性 (加湿) ○ : 電流出力特性 (加湿)

## 3-2 キチン系マテリアルシートにおけるプロトン伝導性

### 3-2-1 相対湿度と水和数

3-1 章からキチン系マテリアルが燃料電池の電解質として機能することが明らかとなり、加湿水素燃料を送ることで出力密度を示すことがわかった。この結果は、燃料電池の電解質がプロトンのみを通す性質をもつ物質であることを踏まえると、キチン系マテリアルが加湿条件下でプロトンのみを通す材料、すなわちプロトン伝導体となることを示唆している。したがって、キチン系マテリアルにおいてプロトン伝導を実現させる重要な要因は水和形成であると考えられる。燃料電池の作動環境である加湿条件下において、キチン系マテリアルと水和の関係について調べることは非常に重要である。ここでは、キチン系マテリアルシートを用い、乾燥重量と各相対湿度における湿潤重量の差分重量から水和形成量を求めた結果について示す。

図 3-2-1 は、キチン系マテリアルの乾燥重量と各相対湿度における湿潤重量の差分重量から水分量を求め、キチンあるいはキトサン 1 分子あたりに結合する水分子の数(水和数:  $n$ )を求めた結果を示している。ここで、キチン・キトサン 1 分子あたりとは、構成単位 1 分子を指している。図 3-2-1 の結果から、キチンとキトサンの水和数  $n$  は低湿度から高湿度へと相対湿度が変化するに伴い増加するこ

とがわかる．また，キチンとキトサンでは相対湿度に対する水和数が異なることがわかる．相対湿度 80%でキチンは  $n = 1.02$  となり，キトサンは  $n = 0.71$  となることから，キチンの方がキトサンと比較し，高い水和数をもつことが明らかとなった．以上の結果から，キチンおよびキトサン燃料電池における出力密度の差は，キチンとキトサンの組成の違い，つまりアセチル基の存在によって水和数が異なることに起因すると推察される．

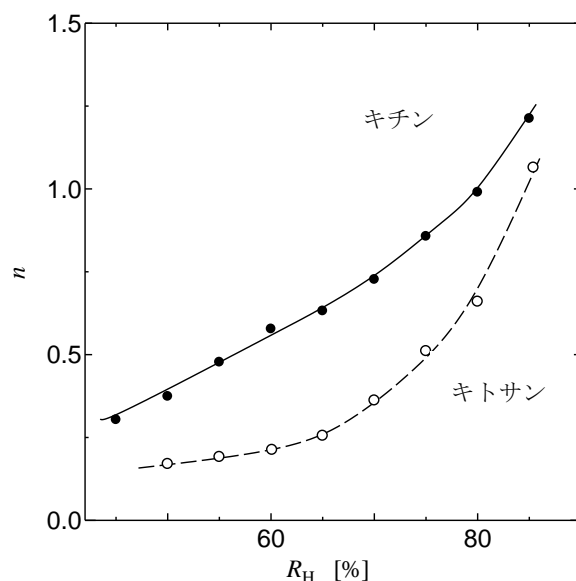


図 3-2-1. キチンとキトサンにおける水和数  $n$  の相対湿度依存性.

### 3-2-2 プロトン伝導度の水和数依存性

3-2-1 章で示したように，相対湿度と水和数の関係を調べたところ，キチン系マテリアルの中でもキチンは，キトサンと比較し高い水和数の相対湿度依存性が観測された．これまでの結果から，キトサンと比較しキチンの高い発電特性は，①キチンとキトサンにおけるアセチル基の有無，②水和数の違いが起因していると考えられる．Nafion<sup>®</sup> やコラーゲンなどは，構造中に形成される水和やウォーターブリッジがプロトン輸送を担うことか，キチン系マテリアルにおいても水和とプロトン伝導性の関係を調べることは非常に重要である．そこで，キチン系マテリアルにおけるプロトン伝導と水和数の関係について調べた．

図 3-2-2 はインピーダンス測定から得られたキチンにおける交流プロトン伝導性  $\sigma_{AC}$  の周波数依存性を示す． $\sigma_{AC}$  は，試料の単純な静電容量—抵抗 (C-R) 並列等価回路から得られ， $\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon''$  の方

程式で表すことができる．ここで， $\omega$  は角周波数， $\varepsilon_0$  真空中の誘電率， $\varepsilon''$  は誘電率の虚部である．

図 3-2-2 から，水和数  $n$  の増加に伴い，すべての  $\sigma_{AC}$  が増加することが明らかとなった．この結果は，キチンで水分子の結合が形成されることにより  $\sigma_{AC}$  が増加することを示唆している．さらに， $\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''$  によって計算されるプロトン伝導性は，周波数に強く依存していることも明らかとなった．この  $\sigma_{AC}$  の周波数依存性の原因を明らかにするため，図 3-2-3 にインピーダンス測定から得られたデータを用いて実部と虚部の関係を示す．図 3-2-3 の結果から，測定されたインピーダンスには容量成分  $C$  と抵抗成分  $R$  の 2 つの成分が含まれていることを示している．また，図 3-2-3 で観察されたインピーダンス面における低周波側（グラフ右側）に現れるほぼ直線的な振る舞いは，電極と試料の間の界面における二重層静電容量と電荷移動抵抗によって引き起こされる，ワールブルグインピーダンスが寄与していることでよく知られている [26]．また，インピーダンス面の半円部分は，試料の単純な  $C$ - $R$  並列等価回路によって引き起こされる．つまり，Nyquist plot によってインピーダンス面で観察される  $Z$  の半円部分の実部  $Z'$  と虚部  $Z''$  の二つの成分とは，本測定において，キチンのバルクにおけるプロトン伝導性と分極特性の二つの成分を指す．このことから，インピーダンス面において，実軸と円弧の交点から直流抵抗 ( $R_{DC}$ ) を導出した．図 3-2-3 から，導出された  $R_{DC}$  は水和数が増加するに伴い減少することがわかる．この結果は，キチンのバルクに形成される水和が直流抵抗の減少に寄与していることを示唆しており，キチンと水和の関係がプロトン伝導性に重要であることが再認された．また，キチンのバルクにおける直流抵抗  $R_{DC}$  が得られたことから，直流プロトン伝導度  $\sigma_{DC}$  が得られた．

キチン系マテリアルのプロトン伝導性を測定するにあたり，シート試料における測定方向におけるプロトン伝導に違いがあるか調べるため，面内方向と面垂直方向の二つの測定方向を用意した．図 3-2-4

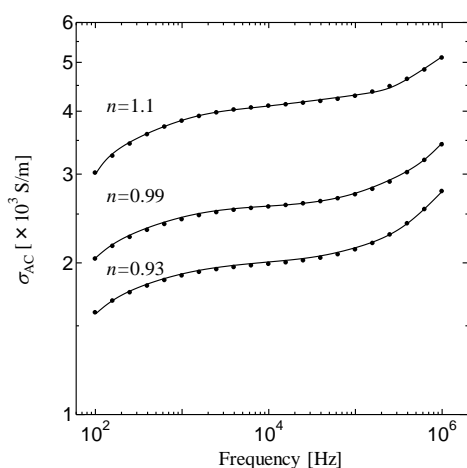


図 3-2-2. キチンにおける水和数と周波数依存性の関係．

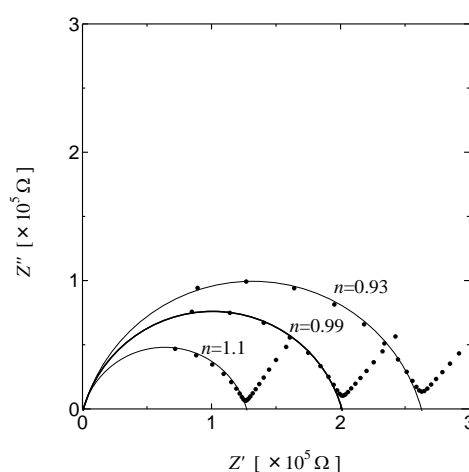


図 3-2-3. キチンにおけるインピーダンス面  $Z'$  および  $Z''$  と水和数の関係．

に導出されたキチンバルクの面内方向および面垂直方向における直流プロトン伝導性  $\sigma_{DC}$  と相対湿度の関係について示す．このように  $\sigma_{DC}$  は，相対湿度の増加に依存して増加することから，キチンのプロトン伝導性の実現に水和形成が寄与していることを明確に示唆している．さらに，3-2-1 章でも相対湿度と水和数の関係は，明らかにされていることから，導出された  $\sigma_{DC}$  と水和数  $n$  との関係を図 3-2-5 に示す．図 3-2-5 を見てわかるように，キチンのプロトン伝導性は  $n$  の数に依存していることは明らかであり，水和の形成とプロトン伝導性の関係が明白となった．特に， $n=0$  から  $n=1$  までのプロトン伝導性の単調な増加傾向と， $n=1$  から  $n=2$  にかけてプロトン伝導性の飽和傾向が図 3-2-5 から見いだされた．これら結果は，キチンが湿度に応じて一水和物，二水和物を形成することを考慮すると，この水和数とプロトン伝導性の関係は，キチンに結合した結合水がプロトン伝導性に強く寄与していることを示唆している．また，図 3-2-5 から，面内方向のプロトン伝導性は面垂直方向のプロトン伝導性より高いプロトン伝導性を持つことも明らかとなり，中でも  $n > 1$  のプロトン伝導性の差が約 10 倍も変化していることがわかる．この結果は，測定方向によってプロトン伝導の機構が異なることに起因していると想定される．

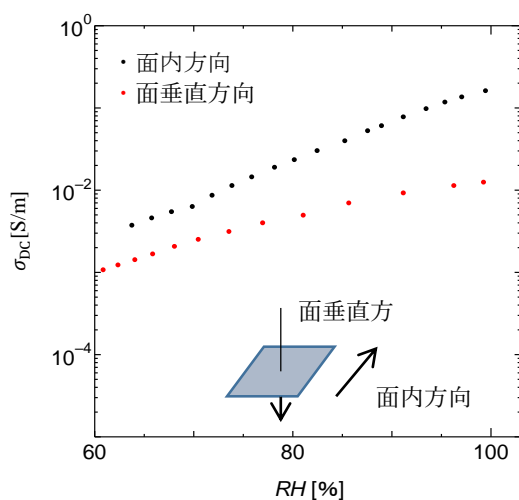


図 3-2-4. キチン燃料電池電解質シートにおけるプロトン伝導度の相対湿度依存性.

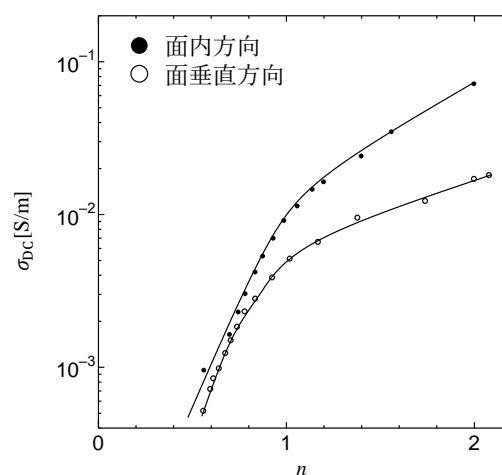


図 3-2-5. キチンシートにおけるプロトン伝導度の水和数依存性.

一方，キトサンについてもキチンと同様の測定手法を用いて，相対湿度とプロトン伝導性の関係について調べた．まず，図 3-2-6 にキトサンのプロトン伝導性と水和数の関係を示す．図 3-2-6 から，キトサンにおいてもキチンと同様にして，プロトン伝導性の相対湿度依存性が観測され，相対湿度の増加とともにプロトン伝導性が増加する傾向をもつことが明らかになった．つまり，キチンにおいてプロトン伝導性の相対湿度依存性が水和数に起因することを考慮すると，キトサンも水和数依存性を

持つことを示唆している．しかし，図 3-2-6 からわかるように，キトサンシート の面内方向と面垂直方向のプロトン伝導性は，図 3-2-5 のキチンシートと比較して小さくなる．図 3-2-7 に，このキチンシートとキトサンシート の面内方向のプロトン伝導性の差を示す．図 3-2-7 から，キトサンの相対湿度 85 % におけるプロトン伝導性は，キチンと比較して最大約  $10^2$  倍低いことを明確に示している．このように，高湿度下におけるプロトン伝導性の差がキチンシートとキトサンシートを用いた燃料電池の発電特性の差に寄与したと考えられる．他にも，図 3-2-6 に示されるように，キトサンシートも面内方向および面垂直方向の各測定方向で，プロトン伝導性に最大約 2 倍の差をもつことが明らかとなり，さらにキチンシートと同様に面内方向のプロトン伝導性の方が高くなることがわかった．キチン系マテリアルのシート試料におけるプロトン伝導度の測定方向による差は，シート試料がキチン系マテリアルの分散液から吸引濾過で作成されたものであることを考慮すると，キチン系マテリアルの繊維はシート面内に対し繊維方向が平行に存在し，測定方向 - 面内方向は繊維垂直方向と繊維方向が混在，測定方向 - 面垂直方向は繊維垂直方向が主として存在していると考えられるため，この 2 つの違いにより導かれると推論される．

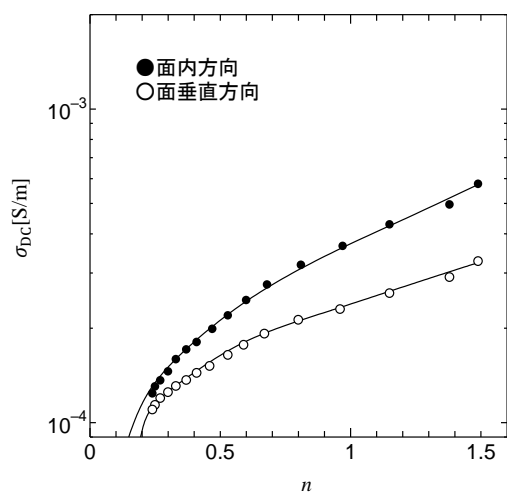


図 3-2-6.キトサンシートにおけるプロトン伝導度の水和数依存性.

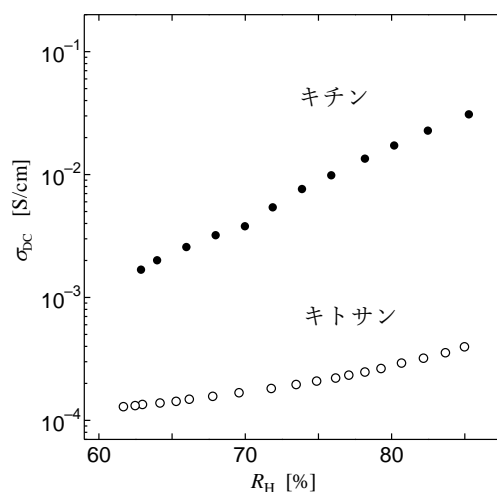


図 3-2-7. キチンおよびキトサンシートの面内方向における $\sigma_{DC}$ の比較.

### 3-3 アセチル基の役割

図 3-3-1 にキチンおよびキトサンの水和数とプロトン伝導性の関係を示す．このように水和数で各サンプルのプロトン伝導性をプロットした場合，キチンは水和数  $n = 2$  のときにプロトン伝導性が飽和する傾向があり，キトサンは水和数  $n = 1$  の時にプロトン伝導性が飽和する傾向があることがわかる．

これまでの結果からまとめると、キチン系材料は脱アセチル化によって、水和数が増加することで、プロトン伝導も変化し、図 3-3-1 のこの水和数とプロトン伝導性の関係が生じたと推察される。つまり、アセチル基の存在がこのプロトン伝導性の差を生じさせる要因と考えられるため、キチン系材料においてアセチル基の役割を見出すことは非常に重要であるといえる。また、キトサンの有するアミノ基は、タンパク質などが例に挙げられるように、生体高分子において親水基であり、水和形成を促し溶解性を高める官能基としてよく知られている。これを考慮すると、キチン系材料は、脱アセチル化量を調整することで、より高い水和数を得ることができ、高いプロトン伝導性を得られる可能性も考えられる。本章では、キチン系材料のプロトン伝導性におけるアセチル基の役割を調べるため、キチンとキトサンの混合膜を用いたインピーダンス測定の結果について示す。

図 3-3-2 は、相対湿度 100 %下におけるキチン配合比ごとの混合膜のインピーダンス測定結果の Nyquist plot を示している。このように、巨視的に見た場合、キチン配合比が増加するに従い外挿される円弧の大きさは小さくなり、得られる直流抵抗は小さくなることがわかる。しかし、微視的に見た場合、いくつかのキチン配合比と予想される円弧の大きさが、比例的な関係を示さない異常な振る舞いを示しているものが観測された。この異常な振る舞いについて図 3-3-3 に示す。図 3-3-3 は、各キチン混合比  $x$  の直流伝導度  $\sigma_{DC}$  の相対湿度依存性を表しており、 $x = 1.0$  はキチン膜、 $x = 0.0$  はキトサンを意味している。図 3-3-3 から、キトサンからキチンへとアセチル基の量が変化することにより、 $x = 0.4$  まで  $\sigma_0$  は増加するが、 $x = 0.6$  になると  $\sigma_{DC}$  は減少し、再び  $x = 1.0$  になるにあたり  $\sigma_{DC}$  は増加

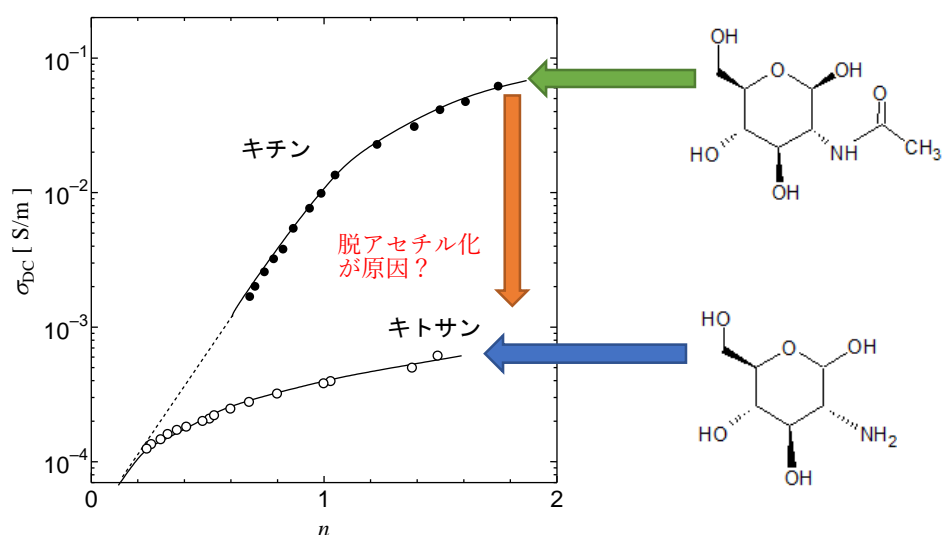


図 3-3-1. キチンとキトサンにおけるプロトン伝導度の水和数依存性の関係。

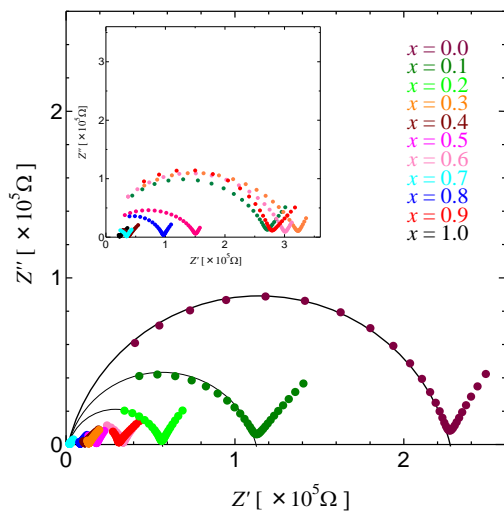


図 3-3-2. 相対湿度 80 %におけるキチンー  
キトサン混合膜の Nyquist plot.  
挿入図は  $3.0 \times 10^5 \Omega$  以下の結果  
を示している。

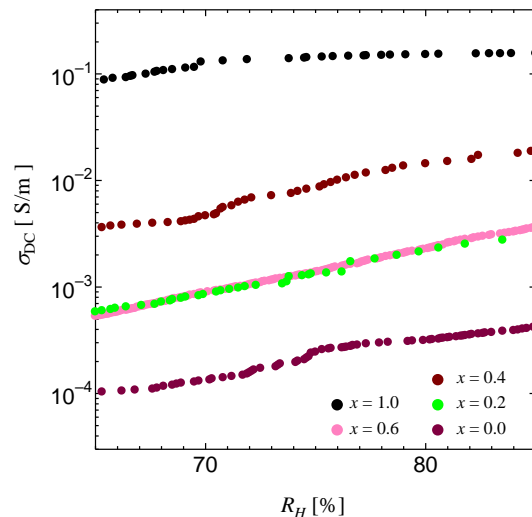


図 3-3-3. キチンーキトサン混合膜における  
プロトン伝導度の相対湿度依存性。

することが確認され、このように  $\sigma_{DC}$  はキチン配合比の変化に対し相関関係を示さず、異常な振る舞いを示すことが明らかにされた。この異常な振る舞いについて、配合比  $x$  と相対湿度 80 %時のプロトン伝導度の関係をプロットしたものを図 3-3-4 に示す。図 3-3-4 のグラフからも、 $x$  の低下はプロトン伝導性の低下を示すことが明らかとなったが、一方、微視的に見た場合、 $x$  の低下は異常なプロトン伝導性の変化をもたらすことが示唆された。また、 $x$  を変化させるに伴い、相対湿度 80 %におけるプロトン伝導度は変化し、 $x = 0.4$  付近の小さなピークと  $x = 0.75$  付近の大きなピークが現れたことから、キチンの配合比の変化は膜内に存在するアセチル基の配合比であることを考慮すると、アセチル基の存在量がプロトン伝導性に寄与していると考えられる。

次に、各混合比膜の湿潤膜と乾燥膜の FT-IR を用いて水和数との関係を調べた。図 3-3-5 は、乾燥あるいは湿潤させた混合膜試料の配合比ごとの IR スペクトルを示している。キチン特有の吸収バンドは中赤外領域で観測され、 $600 \text{ cm}^{-1} \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2800 \text{ cm}^{-1} \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  に現れる。また、キトサンも同じく  $600 \text{ cm}^{-1} \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2800 \text{ cm}^{-1} \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  に現れる [50, 51]。キチンとキトサンの違いは、アミ

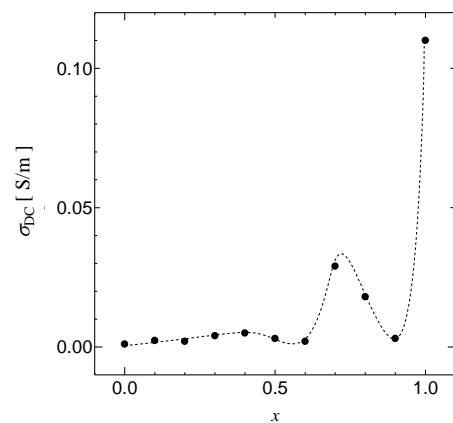


図 3-3-4. 相対湿度 80% における混合膜の  
プロトン伝導度とキチン配合比  $x$   
の関係。

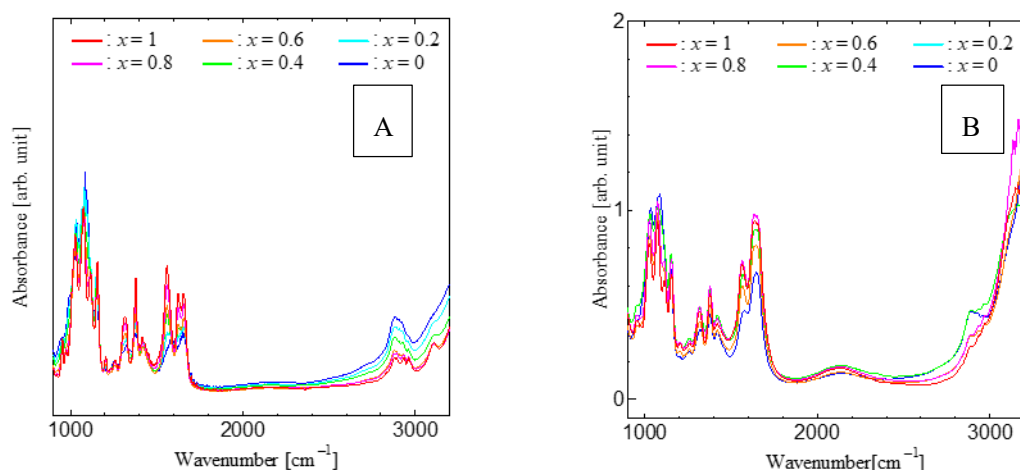


図 3-3-5. 配合比  $x$  と IR スペクトルの変化. (A) と(B) はそれぞれ乾燥状態と湿潤状態を示している.

ノアセチル基に由来する  $1660\text{ cm}^{-1}$  の AmideI ( $\text{C}=\text{O}$  の伸縮モード) の出現によって判別される. そして, キチンとキトサンともに存在するグリコシド結合 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) の伸縮モードに由来する吸収バンドである  $1070\text{ cm}^{-1}$  付近のピークを用いることで, キチンとキトサンにおける吸光度を規格化することが可能である. 一方, 水の基準振動は, 対称振動  $\nu_1$ , 逆対称伸縮振動  $\nu_3$ , 対称変角振動  $\nu_2$  の三つがあり, それぞれ  $3655\text{ cm}^{-1}$ ,  $3756\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$  に吸収帯を示す[52]. したがって, 水由来の IR スペクトルは, キチンとキトサンの特性バンドと重なる. しかし, 図 3-3-5 の A と B を比較するとわかるように, 混合膜の湿潤状態において  $2110\text{ cm}^{-1}$  付近になだらかなピークが現れる. この吸収バンドは, 水のフェルミ共鳴によるピークであることが報告されており[52-57], 図 3-3-5 の B に示されるように, 混合比によってピークの高さが異なることがわかる. したがって, この  $2110\text{ cm}^{-1}$  付近に現れる吸収は, 水とキチンあるいは水とキトサンにおける相関を持つ吸収バンドであると考えられる. この  $2110\text{ cm}^{-1}$  付近に現れる吸収帯について調べるため, グリコシド結合由来の吸収バンドである  $1070\text{ cm}^{-1}$  の吸光度で規格化された. 図 3-3-6 は, キチン混合比と  $2110\text{ cm}^{-1}$  におけるピーク強度の関係をj示している. このように, 混合比  $x$  が低下するに伴いピーク強度は異常な振る舞いを示し,  $x = 0.75$  と  $x = 0.4$  付近で吸収強度が増加しピークが出現することが明らかとなった. またこの結果は, 図 3-3-4 で示された各混合比膜におけるプロトン伝導性の振る

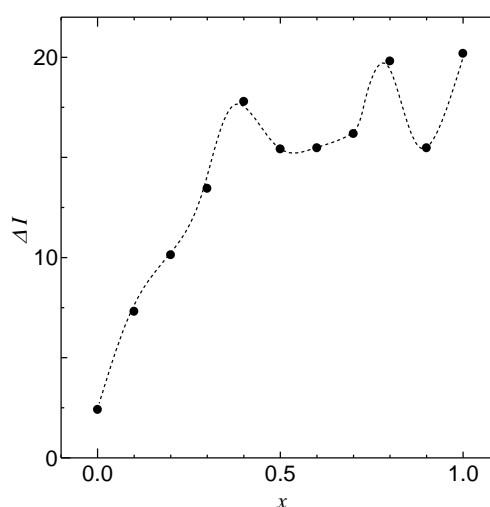


図 3-3-6. 配合比  $x$  と水和ピーク強度の関係.



舞い ( $x = 0.75$  と  $x = 0.4$  付近におけるプロトン伝導性の増加) とよく似ていることがわかる。以上の結果から、①  $2110\text{ cm}^{-1}$  の吸収バンドは水分子に関わる吸収バンドであること、② キチン混合比は膜内のアセチル基含有比であることを考慮すると、アセチル基量を制御することにより水和形成に異常な変化をきたしたことから、アセチル基は水和形成に関わる官能基であると推察される。

### 3-4 プロトン伝導度における方位依存性

前章までで、キチン系マテリアルのシート試料が水和数に依存してプロトン伝導性が増加することを示唆してきた。その中で、シート試料の面内方向と面垂直方向で、測定方向によってプロトン伝導性に差が生じることが明らかとなった。シート試料は、作成過程で過剰な蒸留水で十分攪拌し、吸引濾過を経て作成される。この作成過程において、キチン系マテリアルは直鎖型ポリマー材料であることを考慮すると、シート試料中のこのキチン系マテリアルは面内に対し平行に存在していることが想定される。つまり、シート試料を用いたインピーダンス測定から得られた測定方向によるプロトン伝導性の差は、シート内のキチン系マテリアルの繊維方向が起因して生じたと考えられる。そこで、本章では配向性を持つキチン系マテリアル試料を用いたインピーダンス測定を行い、得られたプロトン伝導性について示す。

図 3-4-1 は実際にカニの脚の腱から精製された配向性キチンを偏光顕微鏡で観察した写真である。このように、偏光顕微鏡下で観察されたキチン繊維は、対角位と消光位が観察されることから、この試料が高配向性を有することを示している。

配向性キチンを用いて、繊維方向と繊維垂直方向におけるインピーダンス測定を行った結果を図 3-4-2 に示す。図 3-4-2 に示されるように、配向性キチンにおけるプロトン伝導は、図 3-2-5 のキチンシートの結果と同様に水和数  $n = 2$  においてプロトン伝導度が飽和する傾向を示すことから、水和数依存性を持つことがわかった。このように、配向性キチンのプロトン伝導性は、キチンシートと同様なプロトン伝導度の水和数依存性の挙動を示すことが明らかとなった。図 3-4-2 から、配向性キチンの

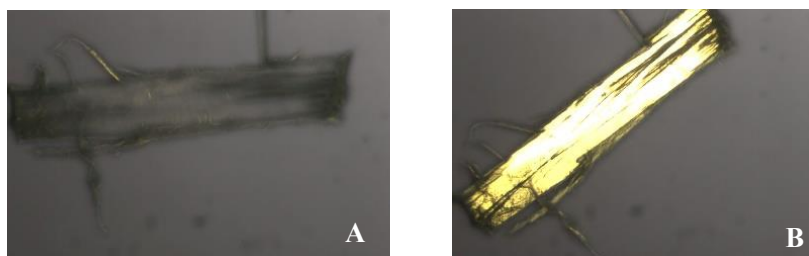


図 3-4-1. 偏光顕微鏡下で観察された配向性キチンの写真。  
A と B はそれぞれ消光位と対角位を示している。

プロトン伝導は方位依存性をもち、繊維方向の方が繊維垂直方向に比べて約 4 倍プロトン伝導度が高いことがわかる。この結果は、キチンシート試料の面内方向と面垂直方向におけるプロトン伝導度の水和数依存性の差の振る舞いとよく一致している。したがって、キチンシートの測定方向におけるプロトン伝導度の差は、キチンの配向方向すなわち繊維の方向が寄与していると推論される。また図 3-4-2 から、配向性キチンの繊維方向におけるプロトン伝導度は最大で  $2 \times 10^{-1}$  [S/m] 程度となり、ここまでで示してきたプロトン伝導測定の結果の中でも最も高いプロトン伝導度を示すことがわかった。プロトン伝導性をもつ固体材料は大別して、非晶性と結晶性の二つがあり、非晶性をもつことで高いプロトン伝導性を実現する材料や、結晶性をもつことで高いプロトン伝導性を実現する材料など、その材料の性質によって様々なものが存在している。このことを考慮すると本実験の結果は、キチン系材料はその后者であり、配向性をもつことで優れたプロトン伝導性を示す材料であることを示唆している。以上の結果から、キチンにおけるプロトン伝導性は単純な水和水のみがプロトン伝導性の実現に寄与しているのではなく、構造的な影響も寄与していることを示唆している。

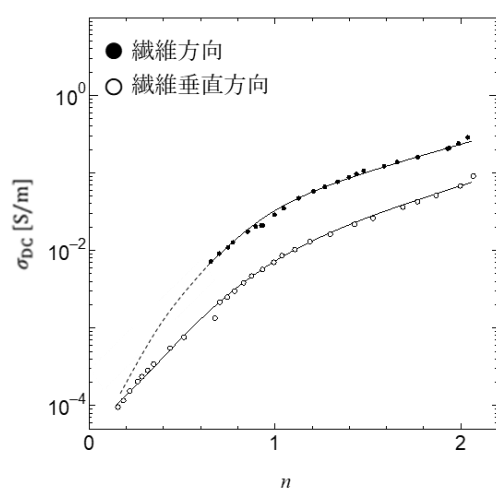


図 3-4-2. 配向性キチンにおけるプロトン伝導度の水和数  $n$  依存性。

一方、配向性キトサンのインピーダンス測定の結果と水和数の関係を図 3-4-4 に示す。この結果から、配向性キトサンにおいても、キトサンシートのプロトン伝導度の水和数依存性の結果（図 3-2-6）と同様に  $n=1$  付近でプロトン伝導度が飽和する傾向が得られ、測定方向によって差が生じることが明らかとなった。しかし、図 3-4-4 に示されるように、配向性キトサンのプロトン伝導性は、繊維方向と繊維垂直方向で 10 倍以上も変化することが示され、配向性キチンを比較した場合、繊維方向と繊維垂直方向のプロトン伝導性の差は、配向性キチンよりもその差は大きくなることがわかった。この差についてより詳しく調べるため、図 3-4-5 にキチン系材料の配向性試料の測定方向によるプロト

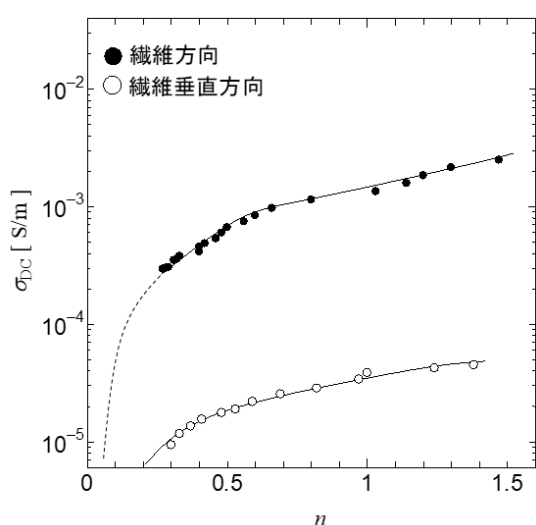


図 3-4-4. 配向性キトサンにおけるプロトン伝導度の水和数依存性.

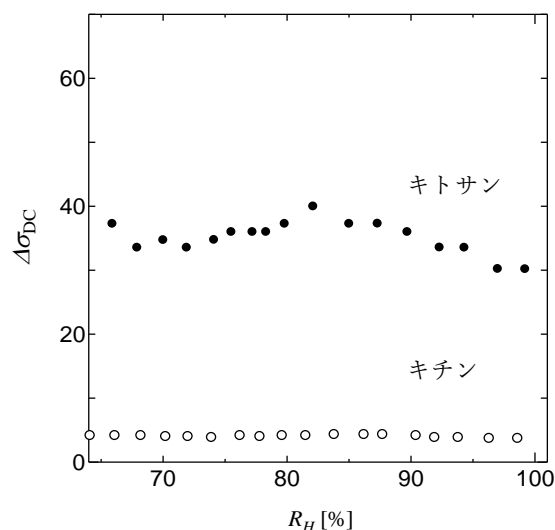


図 3-4-5. キチンとキトサンにおけるプロトン伝導性の方位依存度  $\Delta\sigma_{DC}$  と相対湿度の関係.

ン伝導性の変化量を相対湿度ごとにプロットしたものを示す．図 3-4-5 の結果から，配向性キチンと配向性キトサンでは，測定方向によるプロトン伝導の差は各相対湿度において平均約 8 倍程度異なることがわかった．この結果は，配向性キトサンの方がプロトン伝導度の方位依存性が強いことを示唆している．

以上の結果から，キチン系マテリアルの配向性試料におけるプロトン伝導度は，水和数依存性および方位依存性を持つことが明らかとなった．配向性試料におけるプロトン伝導度の方位依存性が明確に示されたことから，シート試料における測定方向による違いは，この方位依存性が寄与していることを示唆している．また，これらの配向性試料で観測されたプロトン伝導度は，キチンとキトサンにおける水和に伴うプロトン伝導機構の違いが関与していると考えられる．

### 3-5 キチン系マテリアルのプロトン伝導経路

水をキャリアとしたプロトン伝導として 2 種類が知られている．玉突き的なプロトンホッピング現象を介したグロータス機構とプロトンを受け取った水分子が，ヒドロニウムイオンとなりこのヒドロニウムイオン自体が動くことでプロトンを輸送するビークル機構である[58-60]．一般的に水和を形成することによりプロトン伝導体となる物質（束縛された水分子を持つ物質）ではグロータス機構によってプロトン輸送を実現しているものが多く，水分子同士などに形成される水素結合がプロトン輸送経路となることが知られている[58, 59]．コラーゲンもグロータス機構によってプロトンを輸送する生体由来物質の一種であり，コラーゲンに形成されたウォーターブリッジを介し，ウォーターブリッジ

の断裂・再配列によってプロトン伝導が実現することが明らかにされている[60, 61]. これまでの結果から、キチン系材料において、水和とプロトン伝導性は密接な関係が示されていることから、キチン系材料においても水和を介したプロトン輸送であることが考えられる. キチン系材料における、水和とプロトン伝導経路を調べることは、今後のプロトン伝導性バイオポリマーにおけるプロトン伝導性の向上や応用的研究へ寄与することが推察される. そこで、キチン系材料における構造の調査とプロトン伝導度の熱依存性測定を行った. 構造を調べることで、キチン系材料と水和した水分子に形成される水素結合の数や距離から、プロトンの受け渡しがどのようにして行われるか（ビークル機構かグロータス機構）か想定することができる. 一方、プロトン伝導の熱依存性を測定することで、後の 3-5-2 章で示すがアレニウスの式からプロトン伝導の活性化エネルギーが得られる. ここで得られる活性化エネルギーは、プロトンが安定サイトから次の安定サイトへ輸送される際のエネルギー障壁の高さを示すため、このエネルギーの増大はプロトン伝導性の減少を導き、その逆に減少はプロトン伝導性の増加を導く. 一般的にビークル機構の場合、活性化エネルギーは大きくなり 0.6eV 以上となることで知られている. 一方、グロータス機構はそれ以下の活性化エネルギーとなることで知られている. しかし、この活性化エネルギーは一つの指標であり、これだけでどちらかの機構かを決定づけるものではない. この活性化エネルギーを含め、構造などとの関係を見出すことで機構が想定される. コラーゲンでは、加湿条件下で 0.3eV 程度のプロトン伝導の活性化エネルギーを持つことが明らかにされており、構造と水和の関係から、水分子の断裂・回転・再配列によるエネルギーであることが見いだされており、グロータス機構であると推定されている. 本章では、これまで得られてきたキチン系材料のプロトン伝導について、より深く考察するためプロトン伝導経路から知見を得ることを目的とし、ここまですで得られた配向性試料におけるプロトン伝導度の方位依存性の結果と構造中に形成される水和水と水素結合の関係、活性化エネルギーから調べた.

### 3-5-1 キチン系材料の水和と構造

図 3-5-1 は、配向性キチンにおける測定された X 線回折パターンを示している. 図 3-5-1 に示されるように、測定された試料が Mogilevskaya らによって報告された  $\alpha$  キチンの XRD パターンとよく一致していることが分かる[62, 63]. このことから、測定に用いられた配向性キチンは  $\alpha$  キチンであることが明らかとなり、結晶性を有することを示唆している. 図 3-5-2 は、測定されたキチンとキトサンにおける X 線回折パターンを示している. この測定されたキトサンにおいてもキチンと同様に、典型的なキトサンの X 線回折パターンとよく一致した結果が得られことから、結晶性を持つことが示唆され

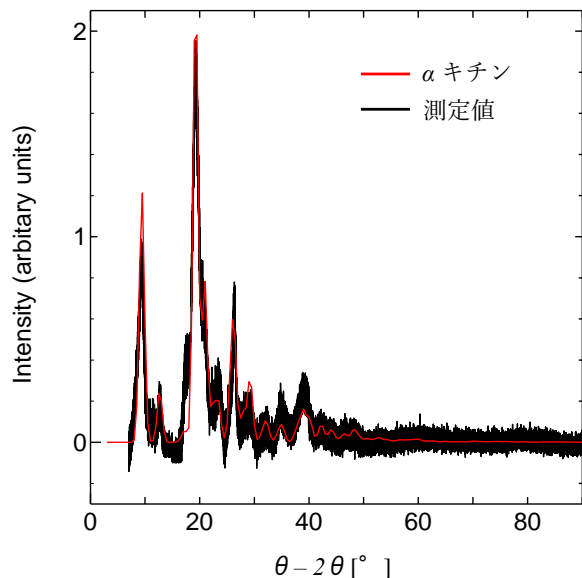


図 3-5-1. 配向性キチンの XRD パターンと  $\alpha$  キチンの XRD パターン[63].

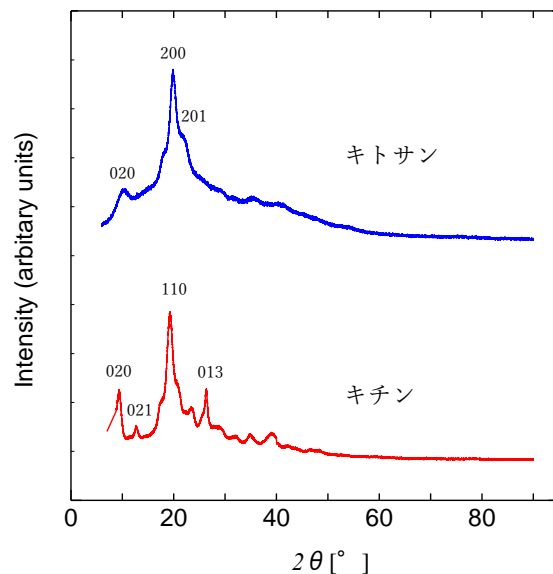


図 3-5-2. 測定されたキチンおよびキトサンの XRD パターン.

た. キチンの構造は, Minke と Blackwell らにより古くから調べられており, 近年ではキチンおよびキチン水和物の構造について Sawada らや Mogilevskaya らにより, 報告されている[8, 64-66]. 一方, キトサンの構造については, Nishiyama らや Okuyama らによって X 線を用いた構造解析が行われている[67,68]. 図 3-5-3 は Sawada らにより報告されているキチン二水和物の構造を示している. このようにキチン水和物の構造は, 単位格子  $a$  軸に沿ってキチン 2 分子, 水分子 4 つを持つことが示されている. また, 図 3-5-3 の単位格子  $a$  軸は, キチンの繊維方向であることが明らかにされている. この構造中に存在している水分子は, キチンが持つ親水基あるいは水分子同士で水素結合を形成し, キチン分子—

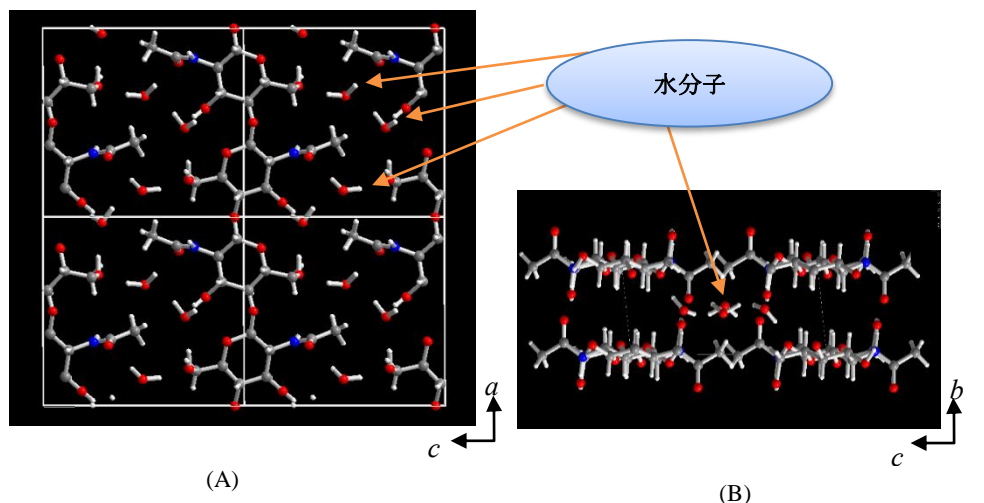


図 3-5-3. キチン水和物の構造[8, 64-66]. (A) と(B) はそれぞれ  $a$ - $c$  面と  $b$ - $c$  面を示している.  
赤: 酸素, 青: 窒素, 灰: 炭素, 白: 水素

水分子間あるいは、水分子—水分子間に水分子を介した水素結合のネットワーク（ウォーターネットワーク）を形成する．このウォーターネットワークは、キチンの親水基である水酸基あるいは *N*-アセチル基を基点として形成されており、単位格子 *a* 軸方向に向かって形成されている．この *a* 軸方向はキチンの繊維方向と一致していることから、キチンのプロトン伝導性が繊維方向に対して高い値を示すことを考慮すると、このウォーターネットワークの形成がキチンの繊維方向に対する高いプロトン伝導性の実現に寄与していると考えられる．

一方、図 3-5-4 は Nishiyama らや Okuyama らによって報告されているそのキトサン水和物の構造を示している[67-69]．キトサンは、キチンの脱アセチル化体であることから、*N*-アセチル基からアセチル基が欠如することにより 2 位の炭素にアミノ基が現れる．ポリマー材料において側鎖に露出したアミノ基は、ポリマー間に水素結合を形成し、ポリマー材料の構造の安定化に利用されることが知られている．Okuyama らはキトサンにおいても、この露出したアミノ基が、キトサンの繊維間に水素結合を形成し、構造の安定化に寄与していることを明らかにしている．したがって、キチンのプロトン伝導性と比較し、キトサンのプロトン伝導性が低くなる原因は、アセチル基の欠如によって現れるアミノ基が、繊維間に水素結合を形成することにより、水和形成を妨げることにあると考えられる．これらの結果から、キチン系マテリアルにおいて、キチンとキトサンにおける水和数とプロトン伝導性の違いは、プロトン伝導に関与するウォーターネットワークの有無に起因することを示唆している．ここでウォーターネットワークの形成が重要であることが示唆されたことから、キチン水和物の単位格子の体積とその中に含まれる水分子の体積の割合を取り、配向性キチンのプロトン伝導性との関係に

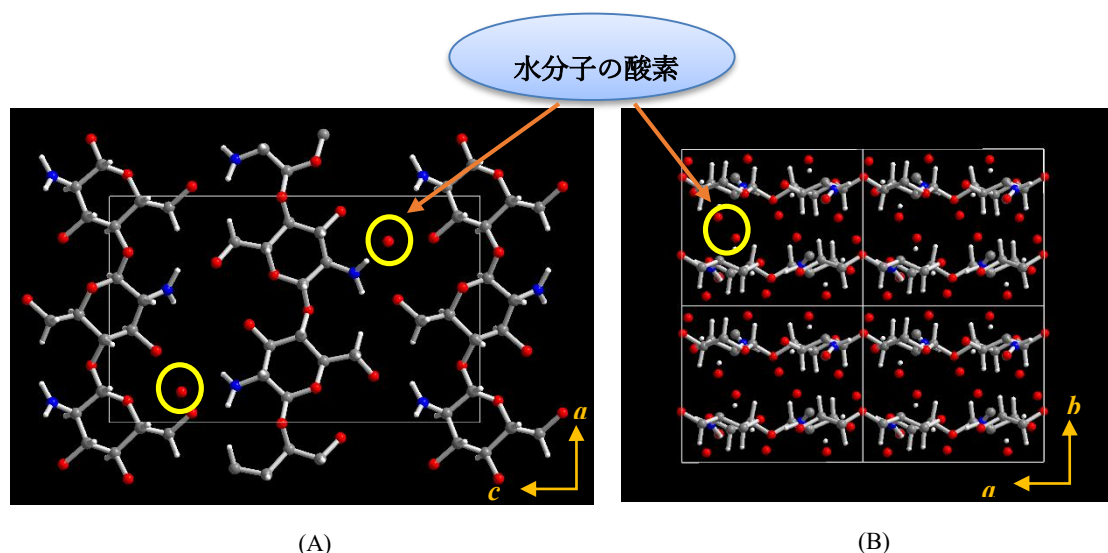


図 3-5-4. キトサン水和物の構造[67-69]. (A) と(B) はそれぞれ *a*-*c* 面と *b*-*c* 面を示している．  
赤：酸素，青：窒素，灰：炭素，白：水素．

ついて調べた。図 3-5-5 は、キチンに対する水分子の体積分率とプロトン伝導性について示している。このように、配向性キチンにおけるプロトン伝導性は、キチンに対する水分子の体積分率の増加に伴い高くなることがわかる。図 3-5-5 に示される白丸 (○) は、Yamada らにより報告されているパーコレーション伝導を示している。Yamada らは、絶縁体ポリマーと導体の混合物における伝導度について調査しており、導体の体積分率が 30 %程度となるとき、混合物内で導体クラスターがつながり伝導度を飽和させることを報告している。図 3-5-5 からわかるように、キチンと水の関係は、Yamada らの報告とよく一致していることから、キチンは絶縁体、水は導体と似た振る舞いをすることを示唆している。したがって、キチンのプロトン伝導における重要な要素は水分子であり、キチン構造内のウォーターネットワークの形成（水分子のクラスター形成）が重要であると考えられる。以上の結果から、①キチン系マテリアル水和物中の水分子は互いに水素結合距離に存在していること、②水分子の体積分率の増加に伴うパーコレーション伝導が確認されたことを考慮すると、キチン系マテリアルはウォーターネットワークを介したグロータス機構を持つと推察される。

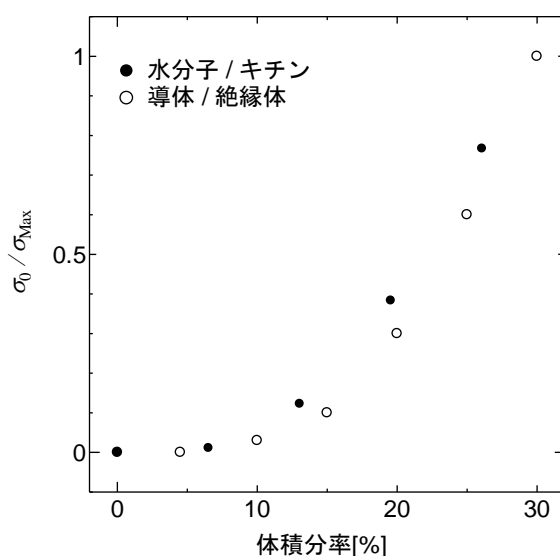


図 3-5-5. 体積分率とプロトン伝導度の関係[70].

### 3-5-2 キチン系マテリアルのプロトン伝導性と活性化エネルギー

ここまでの結果から、キチン系マテリアルの構造と水和形成の様子は、アセチル基の有無によって異なり、プロトン伝導度の水和数依存性や方位依存性に対して直接的に関与していることが示唆された。また、キチン系マテリアルは、水和によってプロトン伝導を実現する物質であることから、構造と水和、プロトン伝導性の一連の関係性は、プロトンの輸送とどのように繋がるのか調べる必要があ

る。そこで、配向性試料を用いたプロトン伝導の温度依存性について調べた。

よく知られているようにプロトン伝導度の熱依存性測定から、プロトン伝導における活性化エネルギーを見積もることができる。プロトン伝導の熱依存性測定から得られるデータから、横軸に温度の逆数、縦軸にプロトン伝導度をプロット処理したグラフを一般的にアレニウスプロットと呼ばれ、このグラフの傾きと式(3)に示されるアレニウスの式の関係から活性化エネルギーを見積もることができる。

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (3)$$

式(3)における  $k$  はボルツマン定数を示し、 $T$  は温度、 $\Delta E$  は活性化エネルギー、 $\sigma$  はプロトン伝導度、 $\sigma_0$  は周波数 0 におけるプロトン伝導度を示している。

本実験におけるプロトン伝導性とアレニウスプロットの関係から求められる活性化エネルギーは、プロトン伝導のためにのりこえる必要のあるエネルギー障壁に対応する。プロトンがキャリアである場合、プロトン輸送機構がホッピングであれば、水素結合で隣接する水分子や極性分子に受け取ったプロトンを与えることができるため、エネルギー障壁は低く活性化エネルギーも小さくなる傾向があることで知られている。一方、ビークル機構のようなプロトンを受けた水分子のみが輸送する場合、エネルギー障壁は高くなる傾向があり、活性化エネルギーも大きくなることで知られている[59,60]。以上のことから、プロトン伝導性とアレニウスプロットの関係を調べることは、プロトン輸送の機構を調べる上で有力な手法であると考えられる。また、3-5-1 章でも示したように、キチンおよびキトサン水和物の構造内には、水素結合で結ばれたウォーターブリッジが多数存在しており、グロータス機構によるプロトン伝導が支配的であると推察される。しかし、キチン系マテリアルの配向性試料で観測されたプロトン伝導度の方位依存性と構造内のウォーターブリッジを介したプロトン伝導経路のつながりは不明なままである。そこで、プロトン伝導経路を調べることは、プロトン伝導性の向上を図る上で非常に重要であることから、配向性試料を用いて、繊維垂直方向と繊維方向におけるプロトン伝導度の熱依存性測定をおこない、方位依存性と活性化エネルギーの関係を明らかにすることでプロトン伝導経路の決定を試みた。

図 3-5-6 は、キチン系マテリアルの熱依存性インピーダンス測定を行った結果を示している。キチン系マテリアルは温度の増加に伴いプロトン伝導性が増加する典型的なプロトン伝導性の温度依存性を示すことがわかる。しかし、キチンのアレニウスプロットを示す図 3-5-6(a)(b)では、繊維方向（単位格子  $a$  軸方向、図 3-5-6 (a)）と繊維垂直方向（単位格子  $b$  または  $c$  軸方向、図 3-5-6 (b)）の活性化エネルギーの値が異なることがわかった。見積もられた活性化エネルギーは、キチンの繊維方向で 0.55 eV



であり、繊維垂直方向で  $0.30 \text{ eV}$  であった。一方、キトサンは活性化エネルギーは、繊維方向で  $0.57 \text{ eV}$ 、繊維垂直方向で  $0.58 \text{ eV}$  であり、両測定方向において変化が見られないことが明らかとなった。これらの結果は、キチン系マテリアルのプロトン伝導経路に新たな見解を与える結果である。キチンにおける活性化エネルギーは、繊維の方向によって異なることがわかる。一方、キトサンにおける活性化エネルギーは、繊維の方向による変化がないことが明らかとなった。これらの結果は、キチンとキトサンによってプロトン伝導経路が異なることを示唆している。高い活性化エネルギーはプロトン伝導性の低下を導くことを考慮すると、キチンの繊維方向における高いプロトン伝導性は、キチンが繊維方向に多くの伝導経路を有することにより実現していると考えられる。一方、キトサンにおけるプロトン伝導の活性化エネルギーは、繊維の方向に関係なく同程度であることがわかった。キトサンのプロ

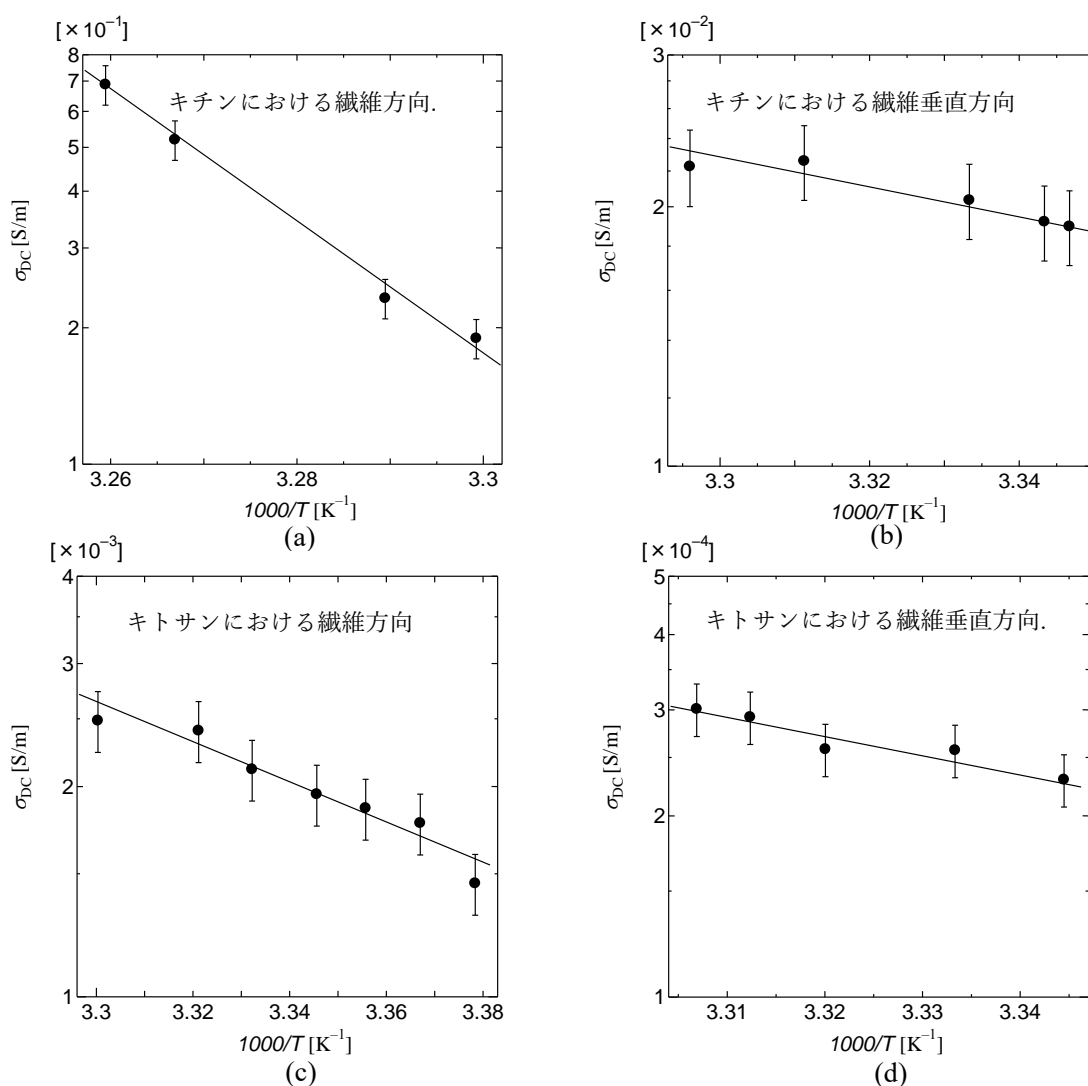


図 3-5-6. キチンとキトサンにおけるプロトン伝導度のアレニウスプロット。

トン伝導度は、キチンと比較し低くなるが、強い方位依存性を持っていることを考慮すると、プロトンは活性化エネルギーの高い伝導経路を経由していること（ボトルネックの存在）を示唆している。図 3-5-7 はキチンおよびキトサン水和物中の水素結合を示している。図 3-5-7 中のピンクで示される結合は  $2.6 \text{ \AA}$  以下水素結合を示しており、水色は繊維間に直接形成される水素結合、黄色は  $3.0 \text{ \AA}$  程度の水素結合を示している。図 3-5-7 (B) より、キトサンの水和構造中の水分子同士の水素結合の中でも、黄色の結合で示される  $3.0 \text{ \AA}$  の水素結合は、プロトン伝導経路のボトルネックとなり、繊維方向と繊維垂直方向の両方のプロトン伝導経路に関わる水素結合であった。また、図 3-5-7(A) に示されるように、キチンの水和構造の中でも、繊維方向の水素結合ネットワークの中に最長  $2.98 \text{ \AA}$  の水素結合があることから、これらキチン・キトサン水和物中の  $3.0 \text{ \AA}$  の水素結合が高い活性化エネルギーとして現れたと推察される。キトサンでは、キチンと異なり、アセチル基の欠如により強い水素結合が生成されること、この水素結合が繊維内および繊維間に生成されるウォーターブリッジを減少させていることを考慮すると、キトサンのプロトン伝導が、キチンと比べ低下することは、プロトン伝導経路が繊維間の水素結合により制限され、繊維間だけでなく、繊維伝導経路内の伝導経路も經由すること、つまりプロトン伝導経路におけるボトルネックの存在により現れると推察できる。

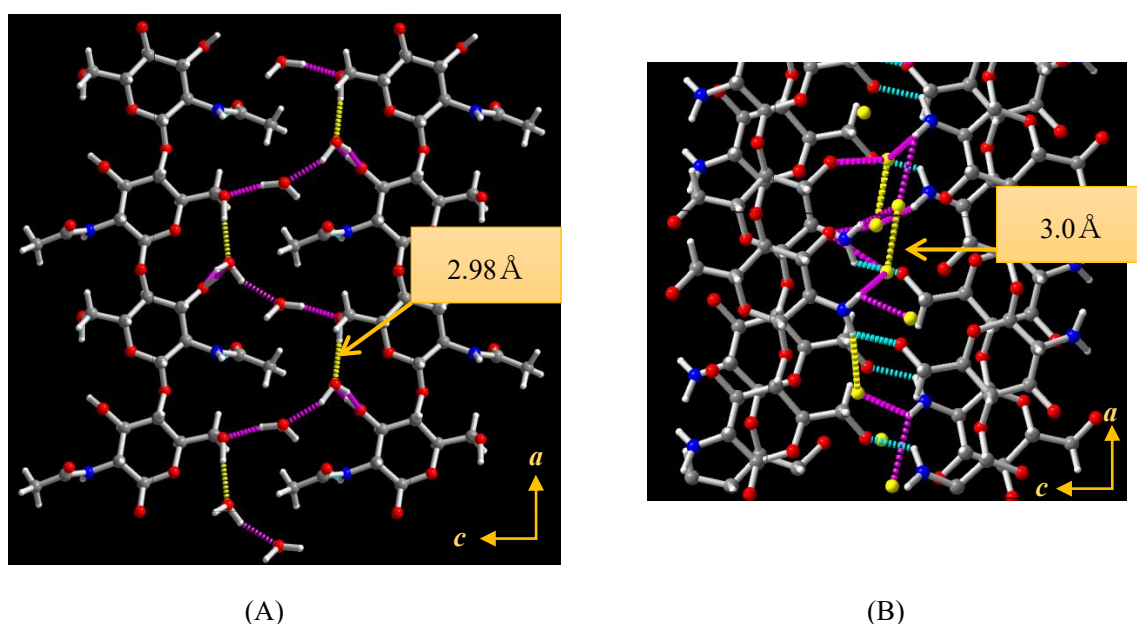


図 3-5-7. キチン(A) とキトサン(B) 水和物と水素結合。

以上の結果から、キチン系材料の中でも特に優れたプロトン伝導性を持つキチンにおける水和に伴う高いプロトン伝導性は、図 3-5-8 に示されるようなプロトン伝導経路を経由することで実現すると考えられる。オレンジの矢印は、繊維方向のプロトン伝導経路を示し、水色の矢印は繊維垂直

方向のプロトン伝導経路を示している．図 3-5-8 に示されるように，キチンの繊維垂直方向におけるプロトン伝導経路はそれぞれの経路が離れた位置に存在していることがわかる．一方，繊維方向におけるプロトン伝導経路は，繊維垂直方向の伝導経路を経由しながらパスが組まれており，活性化エネルギーの低い繊維垂直方向のパスも利用できると考えられる．したがって，キチンの繊維方向におけるプロトン輸送経路数が多くなることから，高いプロトン伝導性を示すと推論される．実際に，高いプロトン伝導性を示す配向性キチンの繊維方向を用いた燃料電池を作成したところ図 3-5-9 の結果が得られた．図 3-5-9 は，配向性キチンの繊維方向を用いた燃料電池の発電特性を示している．このように，配向性キチンを用いた燃料電池もキチンシートと同様な電池の  $i$ - $V$  特性を持つことがわかる．しかし，得られる電流密度は大きく向上し，繊維方向を用いた燃料電池の最大出力密度は  $33 \text{ mW/cm}^2$  となり，キチンシートと比較すると約 25 倍高い値となった．Nafion<sup>®</sup> が数十～数百  $\text{mW/cm}^2$  の最大出力密度を持つことに對し，この配向性キチンを用いた燃料電池の最大出力密度は同程度の値を示している．つまり，キチン系材料を燃料電池の電解質に用いる場合，キチンの繊維方向を用いることで出力密度は大きく向上し，Nafion<sup>®</sup> に代わる新たな電解質として利用できる可能性を示唆している．

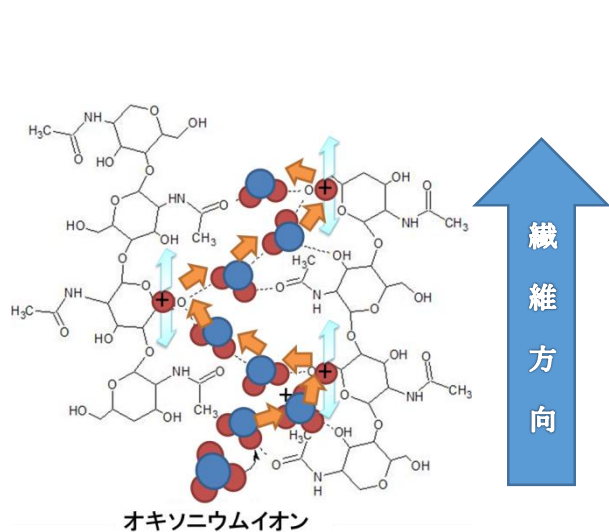


図 3-5-8. キチンにおけるプロトン輸送経路.

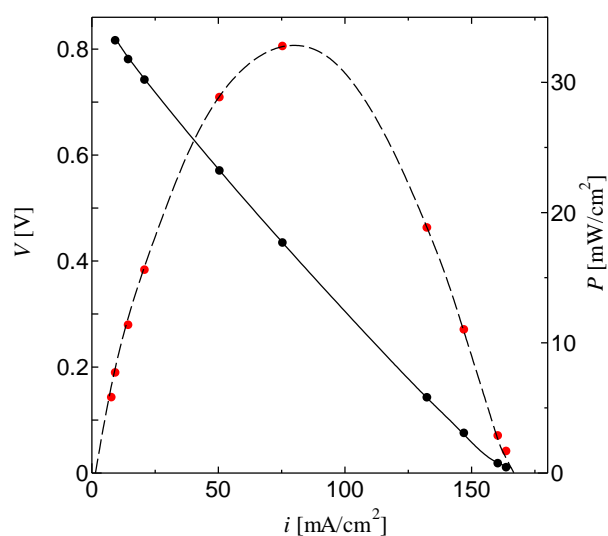


図 3-5-9. 配向性キチンを用いた燃料電池の発電特性.

●:  $i$ - $V$  特性    ●: 電流出力特性

## 結言

キチン電解質を用いた燃料電池は加湿条件下で， $1.35 \text{ mW/cm}^2$  の出力密度が得られることが明らか

となった。この結果は、タンパク質として分類される生体高分子コラーゲン電解質よりも高い出力密度であった。インピーダンス測定結果から、キチンシートのプロトン伝導性は、加湿条件下において  $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/m}$  程度であり、配向性試料を用いた場合は約  $2.0 \times 10^{-1} \text{ S/m}$  であることが明らかとなった。また、キチンのプロトン伝導性は相対湿度依存性を有することが明らかとなった。キトサンもキチンと同様、相対湿度依存性を有していたが、約 100 倍プロトン伝導性は低くなることがわかった。配向性試料のインピーダンス測定から、キチンおよびキトサンのプロトン伝導性の方位依存性が観測され、両者とも繊維方向に対して高い値を示した。さらに、方位依存性はキトサンの方が強いことがわかった。この方位依存性は、プロトン伝導経路が関与しており、キチンの場合、形成されるプロトン伝導経路の数が測定方向によって異なることに起因していることが示唆された。つまり、キチンは繊維方向に対して経路数が多いことで、繊維方向に対する高いプロトン伝導を実現していると推察される。一方、キトサンの場合は、プロトン伝導の温度依存性の結果から、繊維の方向によってプロトン伝導経路は変化しないことが示唆された。このことから、キトサンはキチンと異なり、アセチル基の欠如により繊維同士に直接水素結合が生成されること、この水素結合が繊維内および繊維間に生成されるウォーターブリッジを減少させていることを考慮すると、キトサンのプロトン伝導は、①キチンと比べ低下すること、②プロトン伝導経路が繊維間の水素結合により制限され、繊維間だけでなく、繊維内の伝導経路も経由することにより実現されると推察できる。キチンの高いプロトン伝導性から、キチン系の材料においてアセチル基の存在は重要であることが示唆された。アセチル基の量を変化させることにより、プロトン伝導性に異常な振る舞いが観測され、その振る舞いは水和量に起因することが明らかとなった。本研究の結果から、キチン系材料が、燃料電池の電解質に利用できること、また、そのプロトン伝導性は水和数や方位に依存することが新たにわかった。キチンとキトサンの違いはアセチル基の有無により決定されること、アセチル基を有するキチンは高いプロトン伝導性と水和数の形成を示したことは、アセチル基の存在が水和数とプロトン伝導経路の形成に寄与する重要な要素であることを意味している。したがって、多糖類であるキチン系材料のプロトン伝導性において重要な要素は、アセチル基の有無によって形成されるウォーターブリッジおよびウォーターネットワークである。また、プロトン伝導方向が繊維方向になるように燃料電池を作成したところ、出力密度は向上し、 $33 \text{ mW/cm}^2$  得られ、Nafion<sup>®</sup> と同程度の出力密度が得られることがわかった。これらの結果は、新たなプロトン伝導性を有する多糖類の探索および発展・応用研究につながる。

## 謝辞

学部学生時代から適切なご助言を頂き、また大学院へ進学してからは指導教官として適切な研究計画から研究発表まで懇切丁寧にご指導いただきました松尾康光教授に厚く御礼申し上げます。

また本論文をまとめるにあたって、摂南大学理工学部生命科学科西矢芳昭教授および摂南大学理工学部生命科学科木村朋紀准教授には適切なご指導とご助言を賜りました。

博士前期課程1年生の高橋佑輔君とは、同じキチン系マテリアルの研究を進めて行く上で、多くの刺激と示唆をえることができました。感謝の意を表します。

研究室のメンバーや大学院生、卒業生には常に刺激的な意見を頂き、充実した院生活を送ることができました。本当にありがとうございました。

## 参考文献

- [1] Blackwell, J., Parker, K. D., Rudall, K. M. (1965). *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, **45**, 659-661.
- [2] Blackwell, J., Parker, K. D., Rudall, K. M. (1967). *Journal of Molecular Biology*, **28**, 383-385.
- [3] Tanner, S. F., Chanzy, H., Vincendon, M., Roux, J. C., Gaill, F. (1990). *Macromolecules*, **23**, 3576-3583
- [4] Imai, T., Watanabe, T., Yui, T., Sugiyama, J. (2003). *Biochemical Journal*, **374**, 755-760.
- [5] Sikorski, P., Hori, R., Wada, M. (2009). *Biomacromolecules*, **10**, 1100-1105.
- [6] Ogawa, Y., Kimura, S., Wada, M., Kuga, S. (2010). *Journal of Structural Biology*, **171**, 111-116.
- [7] Ogawa, Y., Kimura, S., Wada, M. (2011) *Journal of Structural Biology*, **176**, 83-90.
- [8] 高分解能 X 線回折及び中性子線回折による  $\beta$  キチン結晶の構造解析. (2012). 澤田大輔. 東京大学博士論文.
- [9] Gonell, H. W. (1926). *Hoppe-Seyler's Zeitschrift fur physiologische Chemie*, **152**, 18-30.
- [10] Meyer, K. H., Pankow, G. W. (1935). *Helvetica. Chimica. Acta*, **18**, 589-598.
- [11] Lotmar, W., Picken, L. E. R. (1950). *Experientia*, **6**, 58-59.
- [12] Nair, K. G. R., Madhavan, P. (1984). *Fishery Tech*, **21**, 109.
- [13] Peniche-covas, C., Alwarez, L. W., Arguelles-Monal, W. (1987). *J Appl Polym Sci*, **46**, 1147.
- [14] Schwarz, S., Steinbach1, C., Schwarz, D., Mende, M., Boldt, R. (2016). *Ame Jour Anal Chem*, **7**, 623
- [15] Jha, N., Leela, I., Prabhakar Rao, A. V. S. (1988). *J Environ Eng*, **114**, 962.
- [16] Wei, C., Pathiraja, I K., Fabry, E, Schafer, K., Schimp, N., Hu, T., Norcio, L P. (2018). *Journal of Escapsulation and Absorption Sciences*, **8**, 139-155
- [17] Allan, G, Crosby, GD, Lee, JH, Miller, ML and Reif, WM (1972) in: Proceedings of a Symposium on Man-made Polymers in Paper Making, Helsinki, Finland
- [18] Balassa, L. L. (1971). (Blooming Grove), Pat No. 3903268, (New York).
- [19] Malettas, W. G., Quingley, H. J., Adickes, E. D. in: Muzzarelli, RAA (Ed) (1986) Chitin in Nature and Technology, Plenum Press, New York, 435.
- [20] Olsen, R., Schwartzmiller, D., Weppner, W., Winandy, R., in: Skjak-Brack, G., Anthonsen, T., Sandford, P. A. (Eds). (1989). *Elsevier Applied Science*, New York
- [21] Sandford, P. A., Stinnes, A. (Eds) (1991). *ACS Symposium Series*, **467**, 430.
- [22] Nunthanid, J., Luangtana-anan, M., Sriamornsak, P., Limmatvapirat, S., Huanbutta, K., Puttipipatkachorn,

- S. (2009). *Eur J Pharm Biopharma*, **71**, 356
- [23] Tripathi, S., Mehrotra, G. K., Dutta, P. K. (2011), *Bulletin of Materials Science*, **34**, 29-35
- [24] Suginta, W., Khunkaewla, P., Schulte, A. (2013). *Chem Rev*, **113**, 5458-5479
- [25] Kim, E., Xiong, Y., Cheng, Y., Wu, H., Liu, Y., Morrow, B. H., Ben-Yoav, H., Ghodssi, R., Rubloff, G. W., Shen, J., Bentley, W. E., Shi, X., Payne, G. F. (2015). *J Polym*, **7**, 1
- [26] 「イオン伝導体の材料技術と測定方法」 サイエンス&テクノロジー株式会社 [2011]
- [27] Stillman, B. (1861). *Principles of Physics*. Theodore Bliss. 578.
- [28] Gross, C. A., Roppel, T. A. (2012). *Fundamentals of Electrical Engineering*, 141.
- [29] 田辺茂著 『燃料電池の基礎マスター』 電気書院 2009 年 1 月 31 日第 1 版第 1 刷発行
- [30] Mauritz, K. A., Moore, R. B. (2004). *Chem Rev*. **104**, 4535–4585.
- [31] Schmidt-Rohr, K., Chen, Qiang. (2008). *Nature Materials*, **7**, 75-83.
- [32] Matsuo, Y., Kumasaka, G., Saito, K., Ikehata, S. (2004). *Solid State Commun*, **133**, 61-64.
- [33] Matsuo, Y. (2014) *The Journal of Fuel Cell Technology*, **13**, 60.
- [34] Sluyters-Rhebach, M., Sluyters, J. H. (1970). *Electroanalytical Chemistry*, 4, ed. by Bard, A. J., (Marcel Dekker, New York).
- [35] MacDonald, D. D. (1977). *Transient Techniques in Electrochemistry* (Plenum Press, New York), 229-272.
- [36] Gabrielli, C. (1980). *Identification of electrochemical Process by Frequency Response Analysis*, (Solartron Instrument Group, Farnborough)
- [37] Sugimoto, K., Yuuki, M. (1984). *Ballentin of the Japan Institute of Metals*, **23**, 19-29.
- [38] Tsuru, T. (1994). *Electrochemistry*, **62**, 309-313.
- [39] Itagaki, M. (2008). *Fundermentals of electrochemical impedance method*.
- [40] Katayama, H (2014) *J Japan Inst Met Mater* ,**78**, 11, 419-425
- [41] Prosky, L., Asp, N. G., Furda, I., Devries, J. W., Schweizer, T. F., Harland, B. F. (1984). *J Assoc Off Anal Chem*, **67**, 1044-1052.
- [42] Prosky, L., Asp, N. G., Furda, I., Devries, J. W., Schweizer, T. F., Harland, B. F. (1985). *J Assoc Off Anal Chem*, **68**, 677-679.
- [43] Maezaki, Y., Yamazaki, A., Mizuochi, K., Tsuji, K. (1993). *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **67**, 677-684.
- [44] Sakurai, K., Takagi, M., Takahashi, T. (1984). *Sen-I Gakkaishi*, 114-120.
- [45] Sakurai, K., Kobayashi, K., Takahashi, T. (1988). *Sen-I Gakkaishi*, 68-72.

- [46] Methacanon, P., Prasitsilp, M., Pothsree, T., Pattaraarchachai, J. (2003). *Carbohydrate Polymers*, **52**, 119-123.
- [47] Criado, M., Fernandez-Jimenez, A., de la Torre, A. G., Aranda, M. A. G., Palomo, A. (2007). *Cement and Concrete Research*, **37**, 671-679.
- [48] Thamaphat, K., Limsuwan, P., Ngotawornchai. (2008). *Kasetsart J.*
- [49] Konomi, T., Sasaki, Y. (2005) 日本機械学会論文集 (B 編) , **71**, 1428-1435
- [50] Luduena, G. A., Kuhne, T. D., Sebastiani, D. (2011). *Chem Mater*, **23**, 1424-1429.
- [51] Barwin, A., Ramasamy, P., Vairamani, S., Shanmugam, A. (2011). *Int J Phar. Res & Deve*, **2**, 18
- [52] Kameoka, T., Okuda, T., Hashimoto, A., Noro, A., Shinoki, Y., Ito, K. (1998). *Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi*, **45**, 192.
- [53] Zvezdova, D. (2010). *Annu Proc Assoc Adv Automot Med*, **49**, 65
- [54] Bertie, J.E.; Whalley, E. (1964). *J Chem Phys*, **40**, 1637.
- [55] Zimmermann, R., Pimentel, G.C. (1962). *Advances in Molecular Spectroscopy* (ed. A. Mangini), Macmillan, New York, Vol. 2.
- [56] Schwarz, H.A. (1977). *J Chem Phys*, **67**, 5525
- [57] Okumura, M., Yeh, L. I., Myers, J. D., Lee, Y. T. (1990). *J Phys Chem*, **94**, 3416.
- [58] Agmon, N. (1995). *Chemical Physics Letters*, The Grotthuss mechanism, **244**, 456-462
- [59] Luduena, G A., Kuhne, T D., Sbastiani, D. (2011). *Chem Mater*, **23**, 1424-1429
- [60] Kumagai, T., Shiotani, A., Okuyama, H., Hatta, S., Aruga, T., Hamada, I., Frederiksen, T., Ueba, H. (2011). *Nature Materials*, **11**, 167-172.
- [61] Miyake, T., Rolandi, M. (2016). *J. Phys. Condens. Matter*, **28**, 1-18.
- [62] Zhang, Y., Xue, C., Xue, Y., Gao, R., Zhang, X. (2005). *Carbohydrate Research*, **340**, 1914-1917.
- [63] Mogilevskaya, E. L., Akopova, T. A., Zelenetskii, A. N., Ozerin, A. N. (2006). *Polymer Science Sir A*, **48**, 116-123.
- [64] Sawada, D., Kimura, S., Wada, M., Nishiyama, Y. (2010) *Chitin and chitosan research*, **16**, 226.
- [65] Kobayashi, K., Kimura, S., Togawa, E., Wada, M., Kuga, S. (2010) *Carbohydrate Polymers*, **80**, 491-497.
- [66] Kobayashi, K., Kimura, S., Togawa, E., Wada, M. (2010). *Carbohydrate Polymers*, **79**, 882-889.
- [67] Okuyama, K., Noguchi, K., Miyazawa, T. (1997) *Macromolecules*, **30**, 5849-5855.
- [68] Sawada, D., Kimura, S., Wada, M., Nishiyama, Y. (2011) *Chitin and chitosan research*, **17**, 164-165.



[69] Naito, K P., Sawada, D., Wada, M., Nishiyama, Y. (2011) *Chitin and chitosan research*, **17**, 258.

[70] Yamada, H. (2002) ニチアス技術時報. **333**, 1-8.

.