

学位申請者 川端 隆

論文題目 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

論文の内容の要旨

現在、化石燃料の枯渇問題や火力発電に伴う CO₂ 排出の問題などにより、環境負荷を低減できる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できる次世代エネルギーである。燃料電池の利点は、①化学エネルギーを直接電気に変換できるため、発電効率が高いこと、②燃料となる水素を与え続けることにより電極・電解質の劣化などがない限り半永久的な発電が可能であること、③発電時に水素と酸素から水を生成する反応を利用するため、温室効果ガスである CO₂ を排出せずクリーンであることが挙げられる。また、燃料電池は図 1 に示されるように、「水素燃料が供給される燃料極」、「プロトンのみを通す性質を持つ電解質」と「酸素が供給される空気極」で構成され、構造が

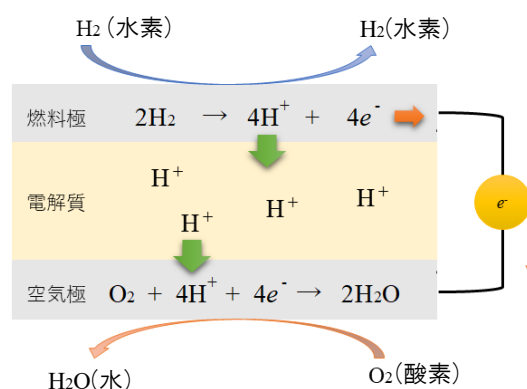


図 1. 燃料電池の発電機構

非常にシンプルであることがわかる。現在、多くのポリマー型燃料電池は、その電解質部に Nafion[®]と呼ばれる物質が使用されている。Nafion[®]は、優れたプロトン伝導性を示す高分子電解質膜である一方、高コストであること、電極の腐食を伴うこと、さらに製造廃棄時に環境負荷がかかることなどの問題を抱えている。

申請者は、これまで生体由来物質は、自然界に豊富に存在すること、天然由来であるため自然に還ることに注目し、天然由来の物質を用いて燃料電池を創製することにより、新規クリーンエネルギーを実現できると考え、生体由来物質を利用した新規マテリアルの創製について研究をしてきた。特に、生体高分子の一つである“多糖類”は生体の内外において重要な役割を果たすとともに高い水和性を持つことが知られ

ており、水和に伴い高いプロトン伝導性を示すと考えられ、多糖類の一つであるキチン系マテリアルも新規エネルギーデバイスとなる可能性がある。キチン系マテリアルとは、キチンとキチンの脱アセチル化体であるキトサンからなるマテリアルの総称である。キチンは、カニの甲羅やエビの殻などの主成分として存在し、微生物などからも得られる。この理由からキチン系マテリアルは、優れたバイオマスとして近年注目を浴びている。

実際に、タンパク質の一種であるコラーゲンは、加湿下において燃料電池の電解質として機能することが明らかにされている。一方、生体高分子において重要な役割を果たしている“多糖類”について、燃料電池電解質への応用およびそのプロトン輸送機構について調べた研究はない。そこで、本研究では多糖類であるキチン系マテリアルを用いた燃料電池を創製し、その発電特性およびプロトン伝導性を調べた。

図 2 は、加湿下におけるキチン電解質膜を用いた燃料電池の i - V 特性を示し、図 3 は加湿下におけるキトサン電解質膜を用いた燃料電池の i - V 特性を示している。このように、キチン系マテリアルを用いた燃料電池の i - V 特性は、典型的な燃料電池の i - V 曲線を示し、開回路電圧は 0.8V 程度得られることがわかった。これらの結果は、キチン系マテリアルを電解質とした燃料電池の創製が成功したことを示している。図 2, 3 より明らかなように、得られる出力密度はキチンとキトサンで異なり、キチン電解質を用いた場合には、最大出力密度 P は 1.35mW/cm^2 となるが、キトサン電解質の場合には 0.032mW/cm^2 となる。これらの結果は、キチン系マテリアルが加湿下におい

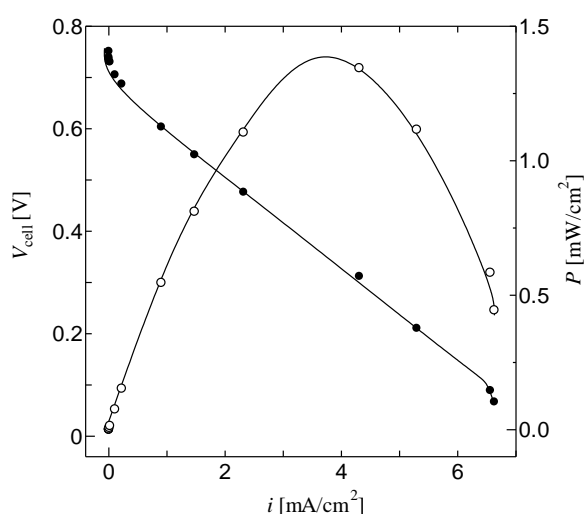


図 2. キチン電解質膜を用いた燃料電池の i - V 特性.
 ● : i - V 特性.
 ○ : 出力密度 P と電流密度 i の関係.

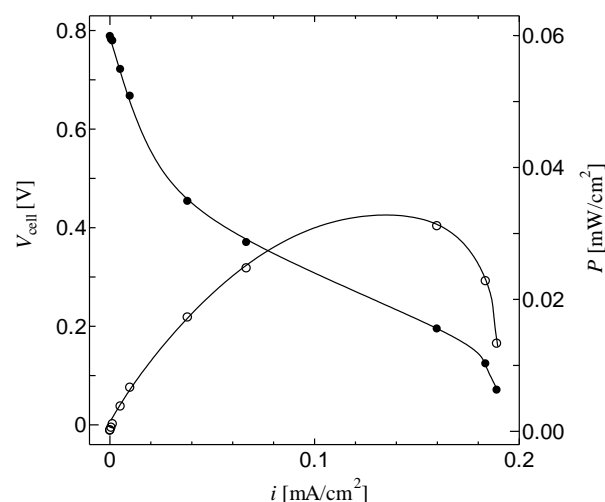


図 3. キトサン電解質膜を用いた燃料電池の i - V 特性.
 ● : i - V 特性.
 ○ : 出力密度 P と電流密度 i の関係.

てプロトン伝導体となることに加え、キチン系材料を電解質に用いた燃料電池では、その組成により出力密度が変化することを示唆している。プロトン伝導性は燃料電池電解質において必要不可欠な性質であり、多糖類における燃料電池の出力密度の向上するためには、キチン系材料のプロトン伝導機構を調べ、プロトン伝導を実現するために必要な要因を決定することは非常に重要である。そこで、キチンとキトサンのシート試料および配向性試料を用いて、加湿条件下における含水率とプロトン伝導の関係を明らかにすることにより、プロトン伝導の実現に必要な要素について明らかにした。

加湿条件による試料の状態を調べる為、キチン系材料のシート試料における乾燥重量と湿潤重量の差分重量から水分量を測定することにより、キチン系材料 1 分子当たり（構成単位 1 つ分）に結合する水分子の数（水和数）を求めた。図 4 はキチン系材料に形成される水和数の相対湿度依存性を示している。図 4 に示されるように、キチン 1 分子（またはキトサン 1 分子）あたりに結合する水和数は相対湿度の増加に伴い、単調的に増加することがわかった。さらに、キチンの水和数はキトサンの水和数に比べ大きいことがわかった。この結果は、加湿条件下でキチンの方がキトサンと比較し高い発電特性を示すことを考慮すると、水和数と発電特性が関係していることを示唆している。したがって、水和数とプロトン伝導性に相関があると考えられる。次に、燃料電池電解質の性能を決定するプロトン伝導性を測定するため、インピーダンス測定を行った。図 5 は、キチン系材料のプロトン伝導度の水和数依存性を示している。図 5 からわかるように、キチン系材料は、水和数に依存してプロトン伝導度が増大する。この結果から、キチン系材料において

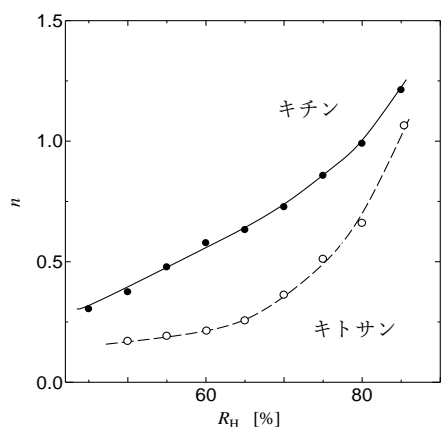


図 4. キチン系材料における水和数の相対湿度依存性

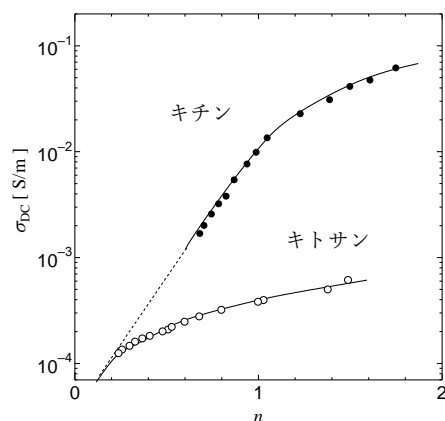


図 5. キチン系材料におけるプロトン伝導性と水和数との関係

水和数とプロトン伝導性は密接な関係を持つことが明らかとなった。

図 6 は、分子配向性を持つキチン試料（配向性キチン）を用いたインピーダンス測定の結果を示している。図 6 に示されるように、キチンの繊維方向におけるプロトン伝導性は、繊維垂直方向より高いことがわかる。配向性キトサンにおいても同様な結果が得られたことから、キチン系材料のプロトン伝導は、方位依存性をもつことを示唆している。図 7 は、キチンとキトサンにおいて、繊維方向と繊維垂直方向のプロトン伝導度の比 $\Delta\sigma$ を相対湿度に対してプロットした結果である。このように、キトサンの方位依存性はキチンの方位依存性に比べて 8 倍近く高いことがわかる。これらの結果は、キチンとキトサンにおけるプロトン伝導性とその構造と密接に関係していることを示唆している。

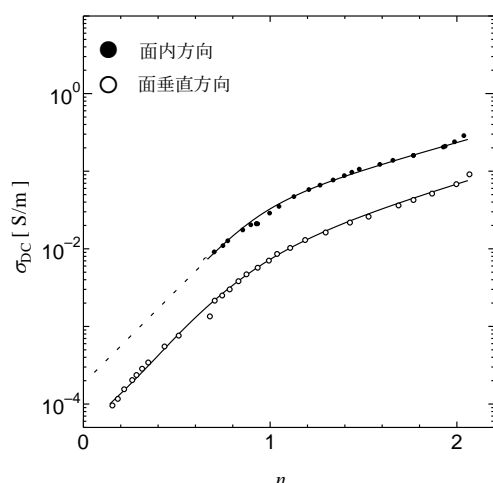


図 6. 配向性キチンにおけるプロトン伝導度の水和数依存性。

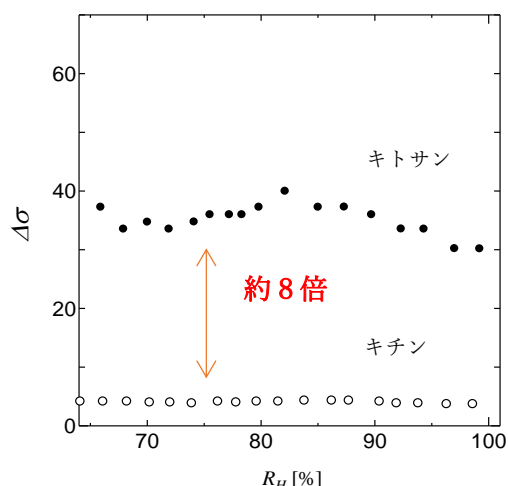


図 7. キチン系材料の配向性試料におけるプロトン伝導性の方位依存度。

キチン系材料水和物の構造は、Sawada らや Mogilevskaya らによって既に明らかにされており、単位格子 a - b 面から見た構造を図 8 に示す。本研究で用いた配向性キチンの X 線回折測定を行ったところ、Mogilevskaya らによって報告された構造の XRD パターンと良く一致することがわかった (図 9)。図 8 (A) からわかるように、キチンでは a 軸に沿って水分子が並ぶように水和し、ウォーターブリッジが形成される。一方、図 8 (B) からわかるように、キトサンは繊維の側鎖であるアミノ基が繊維間に直接水素結合を形成するため、水和する領域が限定され、水和形成数は減少している。これらの結果から、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

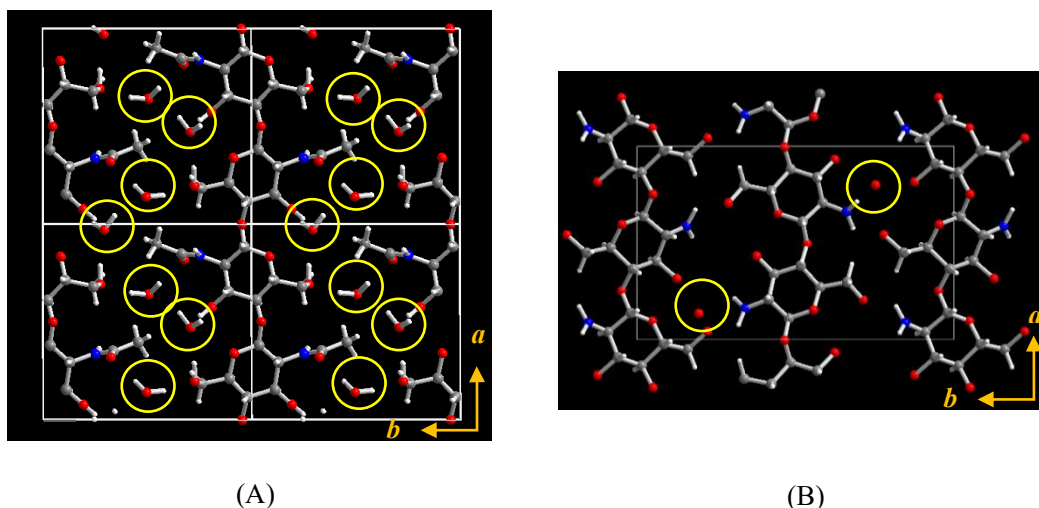


図 8. キチン水和物(A)とキトサン水和物(B)の結晶構造.
黄色の円は水分子の位置を示している.
 a 軸は繊維方向を示している.

は、それぞれの繊維間に形成される水和構造の違いにより生じることを示唆している.

表 1 は、キチン系材料におけるプロトン伝導度の温度依存性測定とアレニウスの式から求められたプロトン伝導の活性化エネルギーの結果を示している. 表 1 に示されるように、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輸送経路が異なることを示唆している. 一般的にプロトン伝導の活性化エネルギーが高くなることはプロトン伝導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活性化エネルギーは高いにも関わらず高いプロトン伝導性を有することは、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推察される. 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

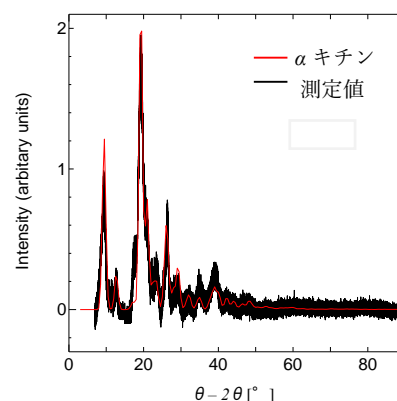


図 9. 配向性キチンの X 線回折パターン.

同程度であることがわかった. これらの結果は、繊維の方向に関わらず、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を示唆

表 1. キチン系材料におけるプロトン伝導の活性化エネルギー.

	繊維方向 (eV)	繊維垂直方向 (eV)
キチン	0.55	0.30
キトサン	0.57	0.58

している．また，この繊維方向における活性化エネルギーは，キチンの繊維方向の活性化エネルギーと一致していることを考慮すると，キトサンで得られた活性化エネルギーは，キチン同様に繊維方向をプロトンが伝導するときの活性化エネルギーに由来すると考えられる．キトサンでは，水和と構造の関係から（図 8(B)），アセチル基の欠如により繊維間に水素結合が生成され，水和形成を減じていることを考慮すると，キトサンの伝導度は，①全体的に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抑制され，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．

以上のように，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．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．この結果は，アセチル基の存在が水和数とプロトン輸送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，アセチル基が存在すること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．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．