

学位論文審査の要旨、最終試験の結果の要旨および審査上の意見

学位請求論文提出者氏名	川端隆 (17D901)
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
論文審査委員	主査：西矢 芳昭、副査：木村 朋紀、副査：松尾 康光

1. 予備審査

2019年12月10日（火曜日）に提出された上記論文の草稿について、12月12日（木曜日）に博士学位授与委員会が開催され、予備審査開始、並びに上記の主査、副査による審査会の構成が承認され、博士論文予備審査が開始された。予備審査は、主査1名、副査2名による論文草稿の事前審査を行った後、下記の予備審査会において実施された。

<予備審査会>

(1) 日時：2019年1月9日（木曜日）13:30-14:30（発表30分、質疑応答30分）

2019年1月17日（金曜日）13:30-14:30（発表30分、質疑応答30分）

(2) 場所：1号館、8階、V科ゼミ室2

(3) 主な質疑応答内容

- ・燃料電池電解質について、既存の技術との相違について、利点・欠点を踏まえて詳しい説明を加える。
- ・プロトン伝導の相対湿度依存性等の特徴的な振る舞いについて、可能な限り解釈を加える。
- ・プロトン輸送メカニズムの説明図や説明方法を改善し、わかりやすい内容に変更する。
- ・公聴会などでの理解を促すため、発表はできるだけ専門用語を避ける、あるいはプレゼンテーションに工夫を加える。
- ・発表する内容について選別し、わかりやすい内容に変更する。

2. 博士論文審査

主査、副査による論文草稿審査及び予備審査での指導事項を踏まえ、加筆修正が行われたので予備審査を「可」とし、正式に博士論文が2020年1月25日（土曜日）に提出された。主査、副査による審査会は継続しつつ、下記の公聴会を実施した。

<博士学位請求論文審査公聴会>

(1) 日時：2020年2月7日（金曜日） 15:00-16:00（発表40分、質疑応答20分）

(2) 場所：10号館、3階、プチテアトル

(3) 主な質疑応答内容

- ・キチンにおいてプロトン伝導度がキチン繊維とこれに垂直な方向において差が生じる理由について質問があった。これについて、キチン中のウォーターネットワークおよびプロトン伝導経路数が繊維方向とこれに垂直な方向では異なり、これがプロトン伝導度の異方性を生む原因となることが説明された。
- ・電池の動作実証動画について複数セルを用いた理由に関する質問については、燃料電池の理論電圧は 1.23V であり、デバイス作動に必要な電圧を得るためには複数セルを直列につなぐ必要性があることが説明された。
- ・Nafion®の電極腐食作用についての質問については、Nafion®は構造中に化学活性の高いフッ素やスルホン基を多く有している旨の説明がされた。
- ・工学的利用の観点から、燃料電池以外に利用できるのかなどの質問については、キチンはプロトン伝導体であるため、センサーなどのデバイスへの応用があるなどの説明がされた。
- ・その他、キチン系マテリアルを燃料電池の電解質として実用化していく上でどのような工夫が求められるのかについて多数の質問があったが、丁寧・且つ十分な説明がなされた。

3. 学会等公表状況

本論文は、下記の投稿論文（査読付き）3 編、国際会議発表 3 件および国内会議・シンポジウム等 16 件から構成されており、社会的に公表され評価を受けた内容からなっている。さらに 2 件の査読付き参考論文も公表している。

■ 原著論文（査読付き）

- 1) Takashi Kawabata, Yasumitsu Matsuo,
“Chitin Based Fuel Cell and its Proton Conductivity”
Materials Sciences and Applications, **9** (2018) 779-789.
＜博士論文 3-1, 3-2, 3-5 章＞
- 2) Takashi Kawabata and Yasumitsu Matsuo,
“Role of Acetyl Group on Proton Conductivity in Chitin system”
Journal of Materiomics, **5** (2019) 258-263.
＜博士論文 3-2, 3-4, 3-5 章＞
- 3) Takashi Kawabata, Yusuke Takahashi, Yasumitsu Matsuo,
“Anomalous Proton Conductivity in Chitin- Chitosan Mixed Compounds”
Materials Sciences and Applications, **11** (2020) 1-11.
＜博士論文 3-3 章＞

■ 国際会議

- 1) Takashi Kawabata, Yasumitsu Matsuo,
“Hydration and Proton Transport in Chitin and Chitosan”
SSI 21st International Conference, Padova, Italy, 2017, June.
＜博士論文 3-1, 3-2 章＞
- 2) Takashi Kawabata, Yasumitsu Matsuo,
“Anisotropic Proton Conductivity in Chitin”
The 16th Asian Conference on Solid State Ionics, Tongji University, China, 2018, August.
＜博士論文 3-4 章＞
- 3) Takashi Kawabata, Yasumitsu Matsuo,
“Proton Conductivity in Chitin System”
SSI 22st International Conference, Pyeongchang, Korea, 2019, June.
＜博士論文 3-1, 3-2, 3-4, 3-5 章＞

■ 国内会議・シンポジウム等

- 1) 川端隆、福田賢司、木村豪志、松尾康光
キチンにおける水和とプロトン伝導性
日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月
＜博士論文 3-1 章＞
- 2) 川端隆、福田賢司、木村豪志、松尾康光
キチンにおける水和とプロトン伝導
第 41 回固体イオニクス討論会, 2015 年 11 月
＜博士論文 3-1, 3-2 章＞
- 3) 川端隆、松尾康光
キチンの配向とプロトン伝導性
日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月
＜博士論文 3-4 章＞
- 4) 川端隆、松尾康光
Biopolymer キチンのプロトン輸送とキトサン化
第 19 回超イオン導電体物性研究会, 2016 年 6 月
＜博士論文 3-2 章＞
- 5) 川端隆、松尾康光
キトサンにおけるプロトン伝導

日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年, 9 月
＜博士論文 3-2 章＞

6) 川端隆、松尾康光
生体高分子キチンおよびキトサンのプロトン伝導
第 42 回固体イオニクス討論会, 2016 年 12 月
＜博士論文 3-2, 3-4 章＞

7) 川端隆、松尾康光
キチンのプロトン輸送に対するアセチル基の役割
日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 3 月
＜博士論文 3-3 章＞

8) 川端隆、松尾康光
多糖高分子キチンのプロトン輸送とその配向性
第 1 回有機・バイオイオニクス研究会、第 67 回固体イオニクス研究会, 2017 年 3 月
＜博士論文 3-4 章＞

9) 川端隆、松尾康光
キチン・キトサン組成とプロトン伝導性
日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 6 月
＜博士論文 3-3 章＞

10) 川端隆、松尾康光
Biopolymer-キチン・キトサンの配合比とプロトン伝導度
第 43 回固体イオニクス討論会, 2017 年 12 月
＜博士論文 3-3, 3-4 章＞

11) 川端隆、松尾康光
キチン系バイオマテリアルのプロトン輸送におけるアセチル基の役割
第 2 回有機・バイオイオニクス研究会・第 69 回固体イオニクス研究会, 2018 年 3 月
＜博士論文 3-3, 3-4 章＞

12) 川端隆、松尾康光
キチンにおけるプロトン伝導度と活性化エネルギー
第 21 回超イオン導電体物性研究会, 2018 年 6 月
＜博士論文 3-4, 3-5 章＞

13) 川端隆、松尾康光

キチン系における異方性プロトン伝導度と活性化エネルギー
日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018 年 9 月
＜博士論文 3-4, 3-5 章＞

14) 川端隆、松尾康光

キチン系におけるプロトン伝導性と活性化エネルギー
第 44 回固体イオニクス討論会, 2018 年 12 月
＜博士論文 3-4, 3-5 章＞

15) 川端隆、松尾康光

キチン系物質におけるプロトン伝導性とアセチル基の影響について
日本物理学会第 74 回年次大会, 2019 年 3 月
＜博士論文 3-3 章＞

16) 川端隆、松尾康光

キチン・キトサンにおけるインピーダンス解析
第 22 回超イオン導電体物性研究会, 2018 年 6 月
＜博士論文 3-2~3-5 章＞

■ 参考論文（査読付き）

1) Yasumitsu Matsuo, Hiroki Ikeda, Takashi Kawabata, Junko Hatori, Hiroshi Oyama
“Collagen-Based Fuel Cell and Its Proton Transfer”
Materials Sciences and Applications, 8 (2017) 747-756.

2) 松尾康光, 川端隆

「超プロトン伝導性の出現機構 –0次元水素結合型超プロトン伝導体を例として–」
摂南大学融合科学研究所論文集, 第 5 巻 第 1 号 (2019) 1-16.

4. 最終試験

下記の専門関連英語論文の要約をレポート課題として提出させた。

(1) 課題論文

著者 : Yingxin Deng, Erik Josberger, Jungho Jin, Anita Fadavi Rousdari,
Brett A. Helms, Chao Zhong, M. P. Anantram & Marco Roland
タイトル : H^+ type and OH^- type biological protonic semiconductors and
complementary devices.
出典 : *Scientific Reports*, **3** (2013) 2481(1-7).
総ページ数 : 7 ページ

(2) 結果

上記課題論文の要約が 9 ページにまとめられており、英語の能力および学術論文の読解力は十分に高いと認められた。また、口頭試問により学位申請者が研究テーマと生体物質プロトン伝導機構との関連性を理論的に説明できたので、最終試験を合格とした。

以上

学位申請者：川端 隆（17D901）

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

学位論文の審査結果

本論文は4つの章で構成されており、主として「キチン系マテリアルを電解質とした新規燃料電池電解質の創製とその特性評価」および「キチン系マテリアルの水和とプロトン伝導機構の解明」からなっている。

第1章では、燃料電池およびキチン系マテリアルのすでに知られている背景について示されている。キチン系マテリアルの背景については、キチンとその脱アセチル化体であるキトサンの化学構造と性質に加え、自然に豊富に存在し生分解性を持つこと、安価に入手できること、有害分子の吸着材としての機能性、医療分野や抗菌活性や生体親和性を利用しようとする研究、さらに薬物のコーティング剤や電子デバイスへの応用など、キチン系マテリアルが多方面から多大なる興味をもって研究されていることが示されている。

燃料電池に関する背景については、燃料電池が環境負荷を低減できる次世代エネルギーとして有望なエネルギー源であること、市場導入には「低コスト化」と「製造・廃棄時の環境負荷低減」が必要不可欠であることが示されている。さらに燃料電池の構造・歴史およびその種類に加え、現状の問題点も記載されており、燃料電池の飛躍的な市場導入には、電解質の低コスト化が必要不可欠であることも示されている。

これらキチン系マテリアルと燃料電池の背景を基に、申請者は新規燃料電池電解質として、水産系廃棄物として多量に廃棄されているキチン系マテリアルに着目し、これを燃料電池電解質とした燃料電池を創製するとともに、その燃料電池特性だけでなく、燃料電池電解質として必要不可欠なプロトン伝導機構について詳しく調べることを目的としている。さらに申請者は、本研究がバイオポリマーのエネルギー分野への発展を促進するきっかけとなる大切な研究であると考え、本研究を実施していることも示されている。

第2章では、本研究の実験方法が示されている。キチン系マテリアル電解質、配向性キチン・キトサンの試料の作成方法、燃料電池の作製方法と発電特性の測定方法、重量測定および赤外吸収測定による水和数の測定方法、さらにプロトン伝導測定方法とX線回折測定方法について記述されている。

第3章では、①キチン系マテリアルシートを電解質に用いた燃料電池の測定結果の提示、②この電解質のプロトン伝導に対する水和の重要性を調べるとともに、③キチンに含まれるアセチル基のプロトン伝導に対する役割について、キチンとキトサンの特性を比較することにより調べている。さらに、④キチンが高いプロトン伝導を有する機構について詳しく調べるため、キチン単結晶を用いて、プロトン伝導度の水和と温度に対する依存性を詳しく調べ、キチン系マテリアルにおけるプロトン伝導機構とその輸送経路をすでに報

告されているキチン系マテリアルの結晶構造をもとに明らかにしている。

①キチン系マテリアルシート電解質に用いた燃料電池の測定結果では、キチン系マテリアルを電解質として利用した燃料電池を創製し、これが加湿条件下で典型的な燃料電池の発電特性を示し、キチン系マテリアルが燃料電池の電解質として利用できることを初めて示唆している。これは世界で初めて得られた結果であり、本論文の学術的価値の1つである。また、これらの結果から、キチン系マテリアルがプロトン伝導性を有することを明らかにするとともに、電解質にキチンを用いた燃料電池の発電特性がキトサンを電解質に用いた場合に比べて高い出力密度を有することも明らかにしている。

②キチン系マテリアルシートのプロトン伝導性と水和との関係について測定している。その結果、キチンはキトサンに比べて高いプロトン伝導性を有することを明らかにしている。これらの結果をもとに、申請者は、キチン系マテリアルを電解質とした燃料電池の出力密度は、キチンとキトサンのプロトン伝導性の違いに起因していることを示唆している。さらにキチン系マテリアルのプロトン伝導性は水和と密接に関係があり、高いプロトン伝導性を示すキチンはキトサンに比べ、約2倍の水和数を有することも明らかにされており、キチン系マテリアル内に結合した水分子がプロトン伝導を導くキーファクターであることを示唆している。これが、本論文の学術的重要性を示す2つ目のポイントである。

③プロトン伝導に対するアセチル基の役割に関する測定では、申請者はキチンおよびキトサンスラリーを用いて混合膜を作成し、シート全体に含まれるアセチル基量を変化させることにより、アセチル基量と水和数とプロトン伝導の関係について調べている。その結果、プロトン伝導度はアセチル基の量だけで決定されるものではなく、アセチル基の有無により変化する構造変化（水和量の変化）と密接に関係があることを初めて示唆している。これは、キチン系マテリアルの高いプロトン伝導性の実現には、アセチル基の有無だけでなく、安定した水和構造が重要であることを示す学術的に重要な結果であり、本研究の3つ目のポイントである。

④キチンのプロトン伝導の配向性と高いプロトン伝導を有する機構に関する研究では、配向性キチン・キトサンのプロトン伝導度およびプロトン伝導に対する活性化エネルギーを測定し、キチン・キトサンにおけるプロトン伝導機構について調べている。その結果から、申請者は、キチンの繊維方向で観測される高いプロトン伝導性の実現には、キチン繊維間に形成される豊富なウォーターブリッジ（ウォーターネットワーク）が重要であることを示唆している。一方、キトサンでは、繊維間に直接形成される水素結合により、ウォーターブリッジおよびプロトン輸送経路が減少し、これがボトルネックとなり、プロトン伝導度が著しく減少することを示唆している。このように、キチン系マテリアルのプロトン伝導機構およびその輸送経路について、新しい知見を与えており、これが本研究の学術的重要な4つ目の結果である。さらに、申請者は、キチン系マテリアルのプロトン伝導性について調べていく中で見いだした最も高いプロトン伝導性を持つ配向性キチンを用いて燃料電池の創製を試みた結果、その発電特性は、非配向キチンシート試料を用いた燃料電池の出力密度の約25倍も高い値を示す結果を得ている。この結果は、現在燃料電池の電解質として利用されている Nafion® に匹敵する出力であり、新規電解質としてキチン系マ

テリアルの有用性・可能性が示されている。

第4章には総括が示されており、本研究で得られた結果がまとめられている。

以上のように、申請者は生体高分子であるキチン系マテリアルを用いて燃料電池を初めて作製し、その特性を明らかにするだけでなく、キチン系マテリアルのプロトン伝導性とその機構についても初めて明らかにし、新しい知見を提供している。したがって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと判断できる。