

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：34428

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K11741

研究課題名(和文) 生体高分子キチンを用いた新規直接アルコール型燃料電池の創製と最適動作条件の決定

研究課題名(英文) Creation of novel direct alcohol fuel cell using biopolymer chitin and Determination of its optimal operating condition

研究代表者

松尾 康光 (Matsuo, Yasumitsu)

摂南大学・理工学部・教授

研究者番号：20245294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：生体由来高分子であるキチン・キトサンを電解質としたダイレクトエタノール型燃料電池(DEFEC)の最適動作条件を調べるため、キチン・キトサンを電解質膜としたDEFECを創製し、その特性を調べた。その結果、キチン・キトサンはアルコール非透過性が高く、DEFECの電解質となることがわかった。さらに、キチンとキトサンの配合比が0.6：0.4の混合膜において、アルコール非透過性が高く、かつ出力密度の高い燃料電池電解質膜となることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの燃料電池電解質は、生分解性のない化学合成物質であったが、本研究により生分解性を持ち、通常は廃棄される多糖類「キチン・キトサン」が新しい燃料電池材料として利用できることがわかった。これらの結果により、生体由来高分子を用いた燃料電池が循環型社会の実現において期待される「環境負荷のない新規エネルギー源」として発展することが期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate the optimum operating conditions of a direct ethanol fuel cell (DEFEC) using chitin and chitosan, which are a tissue-derived biopolymer, we have fabricated DEFEC using chitin and chitosan as the fuel cell electrolyte and investigated its properties. It was found that chitin and chitosan are highly alcohol-nontransparent and become the electrolyte for DEFEC. Furthermore, it was also found that the fuel cell electrolyte with the mixing ratio of chitin(0.6) and chitosan(0.4) has highly alcohol-nontransparent and becomes high output density.

研究分野：燃料電池

キーワード：生体高分子 燃料電池 キチン

1. 研究開始当初の背景

よく知られているように、燃料電池は次世代のエネルギーとして極めて有望なエネルギー源であり、高い効率、分散型発電と低い環境負荷が実現できる。ごく最近では、家庭用燃料電池、燃料電池車など、燃料電池をエネルギー源とした製品が市場に導入されるようになってきた。しかしながら、燃料電池の問題点である「高コスト」、「製造・廃棄時の環境負荷」と「簡便でない」については、解決しておらず、特に電解質の低コスト化は燃料電池の飛躍的な市場導入において必要不可欠である。そのため、高いプロトン輸送を示す安価な燃料電池電解質の探索および創製は燃料電池の市場導入に対して必要不可欠である。よく知られているように、水素イオン（プロトン）だけを輸送する物質は数少ない。一方、生物分野では、生体由来の物質はイオンチャネル、イオンポンプ、水和に伴うプロトン輸送など、イオンの輸送に対して優れた性質を有することはすでに知られているが、これらを燃料電池電解質へ関係づける融合研究はほとんど無いのが現状である。生体高分子は自然界に豊富で安全かつ廃棄時には生物により分解可能であり、製造・廃棄時に環境負荷を伴わない「優れたマテリアル」である。これまで我々はこれら生体高分子の一つである「DNA」が燃料電池電解質となること、生体内の全タンパク質の30%を占める「コラーゲン」もまた燃料電池電解質へ直接利用でき、図1のようにデジタル時計を動かすことができることを初めて明らかにしてきた。さらに最近では、カニの甲羅やエビの殻などの廃棄物の主成分で、セルロースに次ぐ豊富なバイオマスである「キチンおよびキトサン」を電解質とした燃料電池も、水素ガス燃料の導入により燃料電池となることを初めて見出した。このように、生体高分子は高いプロトン輸送を実現し、水素エネルギー社会において重要なマテリアルとなる。しかしながら、可搬性に優れたダイレクトアルコール型燃料電池（DAFC）に生体高分子電解質を利用した例はほとんどなく、キチンとキトサンを用いたダイレクトエタノール型燃料電池に関する研究はない。キチン・キトサンは自然界に豊富に存在し、アルコール透過性も低く、生分解性も兼ね備えていることを考慮すると、キチン・キトサンを用いたDAFCは循環型社会にマッチした次世代のエネルギー源として利用できることが期待される。



図1 生体高分子電解質を用いた燃料電池による時計の稼働

2. 研究の目的

本研究の目的は、「ダイレクトアルコール型燃料電池（DAFC）」の最大の問題点である「電解質の高いアルコール透過性」のため、現在市場導入が大幅に遅れているDAFCに対し、自然と共生できる安全・豊富・安価でアルコールの透過性の極めて低い生体高分子を電解質に用いて作成することである。さらに、DAFCの飛躍的な市場導入を促すため、DAFC動作に対する最適なキチン・キトサン組成条件を決定し、生体高分子のDAFCの市場への導入における必要条件を提起する。

3. 研究の方法

(1) 試料作成

本研究で用いたキチン電解質膜は、室温において、スギノマシン社製のキチン2%wtスラリー20gを純水で十分に攪拌し、吸引濾過にて膜形成した後、24時間乾燥させて作製した。また、キトサン電解質膜についても、スギノマシン社製の2%wtのキトサンスラリーを用いて、同様に作成した。キチン・キトサン混合膜については、キチンスラリーとキトサンスラリーの混合比を調整し、調合し、その後十分に攪拌した後、キチンスラリーの作成と同様の方法で作成した。キチンとキトサンの配合比はフーリエ変換赤外分光法（FT-IR）により決定した。

(2) 燃料電池のセル電圧と電流密度の測定方法

燃料電池の出力特性は、セル電圧と電流密度の関係を測定することにより得られる。本研究では、自作の電子負荷装置と高入力インピーダンス電子電圧計（Keiythley 2000）を用いて、燃料電池の特性を測定した。また、燃料電池の出力特性は、燃料のエタノール濃度を5, 25, 50, 70, 99%となるように調整し、各燃料濃度においてセル電圧と電流密度を測定することにより実施した。

(3) エタノール濃度の定量

本研究では、エタノール濃度はダイレクトエタノール型燃料電池（DEFC）の出力を決める重要なパラメータとなる。そこで本研究では、エタノール燃料のエタノール濃度を、エタノール固有の赤外吸収スペクトル（CHにおける変角振動と伸縮振動の共振運動）を用いて定量した。

(4) プロトン伝導度の測定

キチン・キトサン膜を燃料電池電解質として利用するためには、キチン・キトサン膜が比較的高いプロトン伝導度を有することが必須となる。そこで、本研究では、キチン膜、キトサン膜およびキチン・キトサン混合膜のプロトン伝導度は、Precision LCR メーター (Agilent E4980A) を用いて測定した。また、これらの膜の直流プロトン伝導度は、LCR メーターで測定したインピーダンスの周波数依存性から算出した。

4. 研究成果

(1) キチン・キトサンのエタノール透過性

ダイレクトエタノール型燃料電池における大きな課題の一つは電解質における燃料のクロスオーバー現象によるセル電圧の著しい低下である。そのため、電解質にはエタノール透過性の低い材料が求められている。そこで、キチン・キトサンのエタノール透過性について調べた。

図2は、キチンとキトサンにおける「電解質を透過したエタノール量の時間依存性」を示している。図2に示されるように、キチンの方がキトサンに比べてエタノール透過性が高いことがわかる。特に、キトサンでは100分以降のエタノール透過度が一定となることがわかった。また、エタノール透過量は十分時間が経過したキチンにおいてさえ5%以下となると推察され、これら多糖類のエタノール透過性は十分に低いと示唆される。

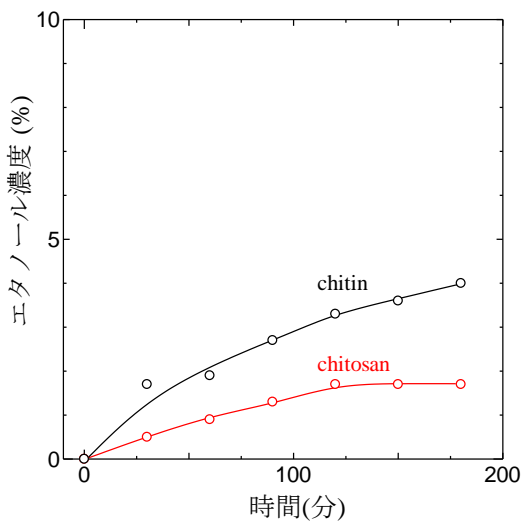


図2 エタノール透過量の時間変化

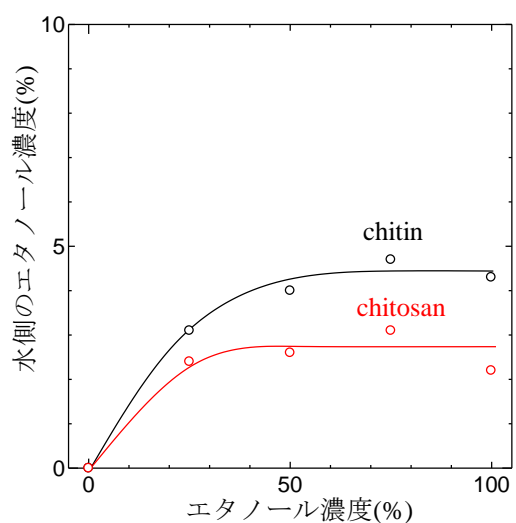


図3 エタノール透過量のエタノール濃度依存性

図3は「電解質を透過したエタノール量のエタノール濃度依存性」を示している。図3に見られるように、キチン膜とキトサン膜の両膜ともに、低エタノール濃度ではエタノール透過性が非常に低くなることがわかった。この結果は、低濃度のエタノールを燃料として用いる場合、キチンおよびキトサン膜は優れたアルコール非透過性のある電解質となることを示唆している。

(2) キチン膜およびキトサン膜を電解質としたダイレクトエタノール型燃料電池の出力特性

キチン膜とキトサン膜を電解質とした DEFC の出力特性および出力密度が最大となるエタノール濃度はまだ知られていない。

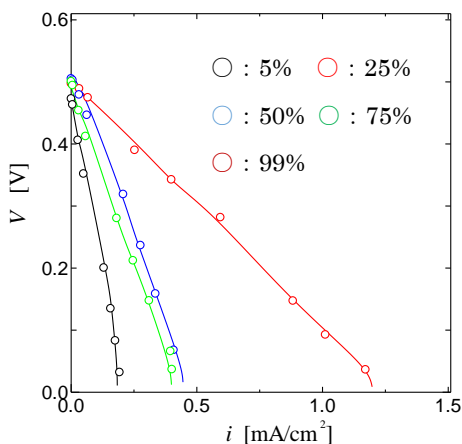


図4 キチンを電解質に用いた DEFC の i - V 特性

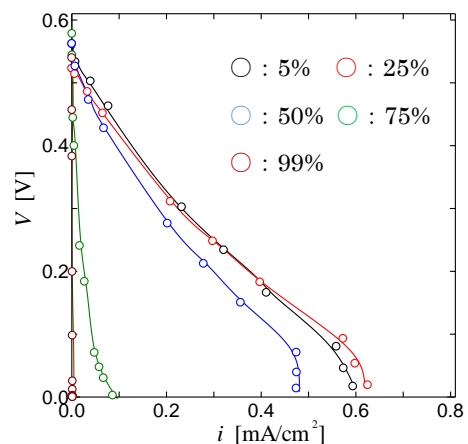


図5 キトサンを用いた DEFC の i - V 特性

そこで、燃料であるエタノールの濃度を 5, 25, 50, 75, 99% と変化させ、キチンおよびキトサンを電解質とした DEFC のセル電圧 V と電流密度 i との関係について調べた。その測定結果を図 4 と図 5 に示す。

図 4 に示されるように、キチンを電解質とした DEFC の i - V 特性は、すべての燃料濃度において典型的な燃料電池の電流電圧特性を示している。この結果は、キチン膜がダイレクトエタノール型燃料電池の電解質となりえることを示唆している。また、この燃料電池の電流電圧特性はエタノール濃度に依存し、エタノール濃度 25% において、DEFC の出力が最大となることがわかった。一方、図 5 に示されるように、キトサンを電解質とした DEFC の i - V 特性も、すべての燃料濃度において典型的な燃料電池の電流電圧特性を示し、キトサン膜がダイレクトエタノール型燃料電池の電解質となりえることがわかるが、その開回路電圧はキチンを電解質とした DEFC に比べて高く、出力電流密度は小さくなる結果が得られた。これらの結果は、DEFC の心臓部である電解質膜、すなわち、キチン膜とキトサン膜のもつ特徴に起因するものであり、これらの膜のプロトン伝導特性の違いとアルコール透過特性に起因していると考えられる。

(3) キチン・キトサン混合膜を電解質としたダイレクトエタノール型燃料電池の出力特性

図 4, 図 5 に示されるように、キチン膜とキトサン膜単体を電解質とした DEFC では、開回路電圧と電流密度に差が観測された。この結果は、キチンとキトサンを混合することにより、エタノール透過性が低く、得られる電流密度が高い DEFC の電解質膜を見出すことができることを示唆している。そこで、キチンとキトサンの配合比を変化させた電解質膜を用いて、DEFC を作成し、最適燃料濃度である 25% の場合における各混合膜の発電特性について調べた。図 6 は燃料濃度 25% におけるキチン・キトサン混合膜の配合比と出力密度の関係を示している。図 6 に示されるように、キチンとキトサンの配合比が 0.25:0.75, 0.6:0.4 のときに、一時的に出力密度が上昇する結果が得られた。特に、キチンの配合比が 0.6 のときには、配合比 0.25 の場合に比べて、エタノール透過性は高くなるが、出力密度は著しく高くなることがわかった。一方、配合比 0.6 の結果とキチン単体 (キチン配合比 1.0) の場合を比べると、出力密度はほぼ同じであるが、キチン単体のエタノール透過性は低くなることがわかった。これらの結果から、出力密度が高く、エタノール透過性の低いバランスの取れた「キチンとキトサンを用いた DEFC 電解質」における最適条件は、キチンとキトサンの配合比を 0.6 : 0.4 であると示唆される。

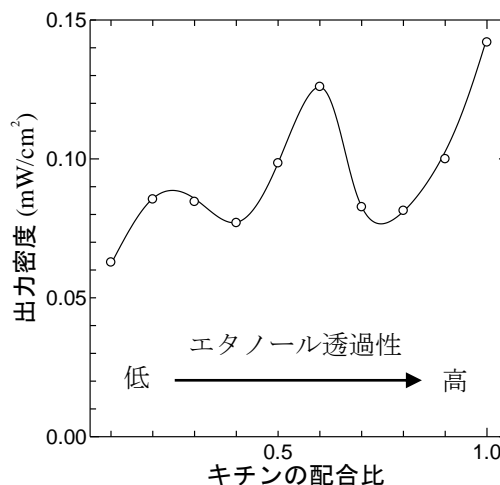


図 6 混合膜における出力と電流の関係

(4) 混合膜における出力密度とプロトン伝導性

図 7 は直流プロトン伝導度と電流密度のキチン配合比による変化を示している。図 7 に示されるように、DEFC の出力である最大電流密度と LCR メーターを用いてインピーダンスを測定し、その周波数依存性から求めた直流プロトン伝導度は、共にキチン配合比が 0.2, 0.6 付近においてピークをもつ振る舞いをするのがわかる。これらの結果は、キチン・キトサン混合膜を用いた DEFC でみられるキチン配合比 0.25 と 0.6 におけるピークが混合膜のプロトン伝導性の変化に起因していることを示唆している。

現在、キチン・キトサン混合膜におけるプロトン伝導性がなぜキチン配合比 0.2 と 0.6 付近でピークを有するかについて、キチン・キトサン混合膜の水和構造の観点から調べている。

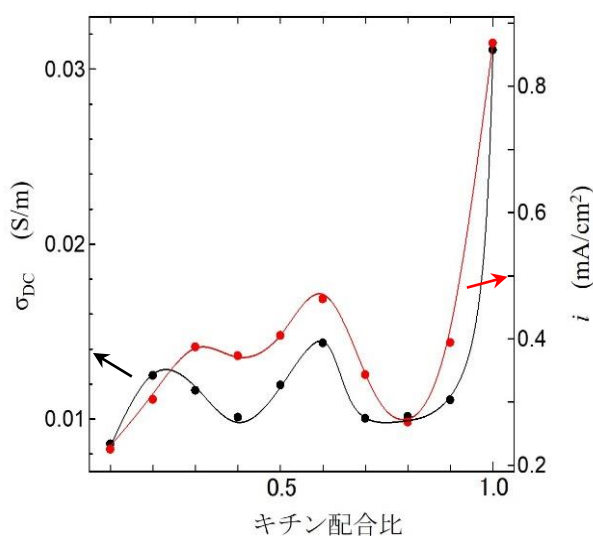


図 7 混合膜におけるキチン配合比と直流プロトン伝導度および出力の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kawabata Takashi, Takahashi Yusuke, Matsuo Yasumitsu	4. 巻 11
2. 論文標題 Anomalous Proton Conductivity in Chitin-Chitosan Mixed Compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Sciences and Applications	6. 最初と最後の頁 1~11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4236/msa.2020.111001	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 該当する

1. 著者名 横山 千尋, 高橋 佑輔, 松尾 康光	4. 巻 6
2. 論文標題 コラーゲン薄膜を用いたダイレクトエタノール燃料電池	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 摂南大学 融合科学研究所論文集	6. 最初と最後の頁 42-51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Takashi Kawabata and Yasumitsu Matsuo	4. 巻 5
2. 論文標題 Role of acetyl group on proton conductivity in chitin system	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materionics	6. 最初と最後の頁 258-263
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmat.2019.02.010	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 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 高橋佑輔, 川端隆, 松尾康光
2. 発表標題 キチン系複合膜におけるDEFCとプロトン伝導性
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋佑輔, 川端隆, 松尾康光
2. 発表標題 キチン・キトサンの混合膜を用いたダイレクトアルコール型燃料電池の最適な発電条件とプロトン伝導性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋佑輔, 川端隆, 松尾康光
2. 発表標題 キチン・キトサンの混合膜を電解質としたダイレクトエタノール型燃料電池の発電特性
3. 学会等名 第73回固体イオニクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川端隆, 松尾康光
2. 発表標題 キチン・キトサンにおけるインピーダンス解析
3. 学会等名 第73回固体イオニクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasumitsu Matsuo, Tomoki Furuseki and Hinako Kawakami
2. 発表標題 Protonics with tissue derived Biomaterials
3. 学会等名 9th World Congress on Chemistry and Medicinal Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Kawabata, Yasumitsu Matsuo
2. 発表標題 Proton Conductivity in Chitin System
3. 学会等名 The 22nd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋佑輔、川端隆、松尾康光
2. 発表標題 ダイレクトエタノール型生体高分子キチンを電解質とした燃料電池の創製と発電特性
3. 学会等名 第44回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋佑輔、瀬溝人生、川端隆、松尾康光
2. 発表標題 生体高分子キチン・キトサンを電解質としたダイレクトエタノール型燃料電池の創製と発電特性
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------