

論文審査の結果の要旨

- ・ 学位論文申請者：摂南大学大学院理工学研究科生命科学専攻・古関 智樹（20D903）
- ・ 論文題目：コラーゲンをを用いた無水プロトン伝導体の創製と伝導メカニズムに関する研究
- ・ 論文審査委員：摂南大学大学院理工学研究科教授・宮崎 裕明（主査）、
同教授・中嶋 義隆（副査）、同教授・湯浅 恵造（副査）、
同教授・松尾 康光（副査）

本論文は、水素型燃料電池の心臓部である電解質に用いられているプロトン伝導体について、バイオマテリアルを基盤とした新規無加湿プロトン伝導体を創製し、その特性を明らかにし、プロトン輸送経路をはじめ提起了たものである。バイオマテリアルを利用した無加湿プロトン伝導体は、加湿装置を必要とせず、安価で環境負荷も著しく低減できる次世代燃料電池電解質へとつながる可能性を秘めている。

本論文は4つの章で構成されており、主として「HAp-コラーゲン複合体のプロトン伝導特性評価と解析」および「イミダゾール-コラーゲン複合体のプロトン伝導特性評価と解析」からなっている。第1章は序論（研究背景と目的）、第2章には、無加湿プロトン伝導体の作成方法と実験方法が示されている。第3章は、HAp-コラーゲン複合体、イミダゾール-コラーゲン複合体におけるプロトン伝導および分子結合状態などに関する測定結果と各複合体におけるプロトン伝導特性の解析およびプロトン伝導経路に関する考察が示されている。第4章は総括である。

第1章では、バイオマテリアルであるコラーゲンやハイドロキシアパタイト（HAp）、イミダゾールに関する背景について示されている。これらの背景では、それぞれの分子構造や特性についてだけでなく、これらのバイオマテリアルが自然に豊富に存在し、安価に入手できること、生体親和性が高いため再生医療などに応用利用されていることなど、環境に優しい新規材料として世界的に関心もたれていることが示されている。

また、近年では、環境に負荷をかけることなくエネルギーを生み出す技術が注目されており、CO₂を排出しない水素を燃料とする次世代エネルギーデバイス「燃料電池」に関する背景も示されている。特に、燃料電池が水素と酸素の反応によりエネルギーを得ることができること、詳細な構造や動作原理に関して詳しく示されている。さらに、水素型燃料電池の心臓部である電解質のプロトン伝導体について、現在室温付近で使用されているプロトン伝導体は加湿することで水架橋を形成し、水架橋の配向運動によってプロトンが輸送されるといった先行研究の内容も示されている。また、コラーゲンなどのバイオマテリアルも加湿することで加湿プロトン伝導体として利用できること、さらに燃料電池の電解質として使用できるといったバイオマテリアルの水和を利用したプロトン伝導体に関する研究も示されている。

このように、第1章では、バイオマテリアルと燃料電池の有用性が示され、バイオマテ

リアルを利用した加湿プロトン伝導体の重要性も示されている。さらに、これらの有用性と重要性に加えて、加湿プロトン伝導体は0°C以下の低温や100°C以上の高温状態では使用困難であるといった課題についても示し、加湿を必要としない無加湿プロトン伝導体が必要とされていることも示している。しかしながら、バイオマテリアルを利用した無加湿プロトン伝導体に関する研究は、安価で環境負荷を著しく低減できる燃料電池電解質につながる研究にもかかわらず、世界でもほとんど行われておらず、申請者はこの点に着目している。このような背景をもとに、申請者はバイオマテリアルであるコラーゲンを基盤とした無加湿プロトン伝導体を新たに創製し、その特性を明らかにするとともに、プロトン伝導メカニズムを調べることを研究の目的としている。

第2章では、本研究の実験方法が示されている。本研究で新規に創製したHAp-コラーゲン複合体とイミダゾール-コラーゲン複合体の合成方法に加え、プロトン伝導測定、インピーダンス解析、赤外吸光測定 (FT-IR)、示差熱 (DTA) 測定、¹H-核磁気共鳴 (NMR) 測定の方法についても示されている。特に、インピーダンス解析では、プロトン伝導度の周波数依存性から、HAp やイミダゾールと結合したコラーゲン側鎖の分子ダイナミクスに関する情報を誘電緩和より取得する解析手法も示されている。

第3章では、作製したHAp-コラーゲン複合体、イミダゾール-コラーゲン複合体について、それぞれの複合体におけるプロトン伝導等に関する測定結果とプロトン伝導特性および分子結合状態に関する解析結果・考察について、(1)プロトン伝導測定による複合体のプロトン伝導特性の解明、(2)¹H-NMR測定による複合体プロトン輸送の解明、(3)DTA測定による複合体の熱耐性の解明、(4)FT-IRによる複合体の結合位置の特定、(5)プロトン伝導メカニズムの提起といった5つの内容を基盤に示されている。

(1) 複合体のプロトン伝導測定においては、プロトン伝導度、コラーゲン側鎖における誘電緩和時間、誘電率、そしてプロトン伝導に必要な活性化エネルギーに関する結果がそれぞれ示されている。申請者はHAp-コラーゲン複合体およびイミダゾール-コラーゲン複合体を新たに合成し、そのプロトン伝導度の有無を調べ、200°C付近の無加湿条件下において、プロトン伝導性を示すこと明らかにしている。この結果はバイオマテリアルであるコラーゲンを基盤とした無加湿プロトン伝導体の創製に、世界で初めて成功したことを示す結果である。また、HAp-コラーゲン複合体とイミダゾール-コラーゲン複合体では、プロトン伝導度の温度依存性は明らかに異なることも示し、プロトン伝導特性がコラーゲン側鎖に結合する分子に強く依存することを示している。HAp-コラーゲン複合体では、インピーダンス解析より得られたプロトン伝導度、誘電緩和時間、誘電率のすべての温度依存性が140°C付近において変化を示すことを明らかにしている。この結果から、HAp-コラーゲン複合体では140°C以上において水酸基のフリップフロップ運動を介したプロトン伝導が生じていることを明らかにしている。一方、イミダゾール-コラーゲン複合体では、誘電緩和の解析から、120°Cにおいてクリティカルスローイングダウンという臨界現象が観測されることを見出している。この結果は、イミダゾール-コラーゲン複合体では、120°Cにおいて分子運動に由来する相転移が起こることを示唆しており、解析の結果、イミダゾール-コラーゲン複合体では120°C以上においてイミダゾール分子の回転を介したプロトン伝導

が起きていることを初めて示唆している。

(2) $^1\text{H-NMR}$ 測定においては、HAp-コラーゲン複合体、イミダゾール-コラーゲン複合体ともに 100°C 以上においてプロトンの $^1\text{H-NMR}$ 吸収線の先鋭化が観測されたことを示している。この吸収線の先鋭化が ^1H (プロトン) の運動による吸収線幅の狭まり (モーショナルナローイング) により生じることを示し、HAp-コラーゲン複合体、イミダゾール-コラーゲン複合体ともに 100°C 以上でプロトン伝導体になることを初めて明らかにしている。また、得られた NMR 吸収線を解析することにより、プロトン輸送時間に対応するプロトンの相関時間も明らかにしている。

(3) DTA 測定からは、それぞれの複合体の熱耐性や熱特性について調べた結果が示されている。HAp-コラーゲン複合体においては、 30°C から 230°C の温度領域において、DTA シグナルに異常は観測されず、HAp-コラーゲン複合体が 230°C まで変性や分解を受けないことを示している。イミダゾール-コラーゲン複合体においても、 30°C から 230°C の温度領域において DTA 測定を行い、 120°C 付近において吸熱反応に由来する特異なピークが観測されることを示し、この吸熱反応がインピーダンス解析により得られた 120°C 付近のイミダゾール分子の回転に由来する相転移による熱異常であることを示唆している。

(4) FT-IR の測定では、作製した試料の同定だけでなく、複合体の分子の結合状態についても明らかにしている。HAp-コラーゲン複合体では、HAp の P-O に由来する吸収スペクトル、コラーゲンの C=O、N-H、C-N などに由来する吸収スペクトルを観測・解析し、コラーゲンに由来する吸収スペクトル強度が HAp の形成量増加に伴い減少することを明らかにし、HAp がコラーゲンの C=O、N-H に結合していることを明らかにしている。イミダゾール-コラーゲン複合体では、イミダゾール由来の N-H、C-N ring bending、C-C ring bending などに関する吸収スペクトルとコラーゲン由来の C=O、N-H、C-N などに関する吸収スペクトルを観測し、イミダゾールの結合に伴い、コラーゲン由来の C=O、N-H、C-N、O-H の吸収ピーク強度が減少することを明らかにしている。この結果から申請者は、イミダゾール-コラーゲン複合体では、イミダゾールの N-H はコラーゲンの C=O、N-H、C-N、O-H と水素結合するといった分子の結合状態を特定している。

(5) 申請者は、(1)～(4)の結果をもとに、それぞれの複合体のプロトン伝導経路について調べている。HAp-コラーゲン複合体では、HAp 内の水酸基とコラーゲン内の水酸基が相互作用を起こすことによって、水酸基のフリップフロップ運動を介したプロトン伝導が実現されていることを明らかにしている。イミダゾール-コラーゲン複合体では、イミダゾールが回転運動によって水素結合の再配列が引き起こされることによりコラーゲン繊維間をプロトンが移動していることを明らかにしている。さらに、それぞれの複合体において、プロトン伝導経路を解析し、伝導メカニズムを提起している。これらの結果は、初めて合成に成功した 2 種類の無加湿プロトン伝導体において、プロトン伝導特性だけでなく、その機構までも示唆した結果である。また、HAp-コラーゲン複合体とイミダゾール-コラーゲン複合体のプロトン伝導度の比較から、イミダゾール-コラーゲン複合体のプロトン伝導度は HAp-コラーゲン複合体の伝導度に比べて約 1000 倍高いことも明らかにしている。これは、イミダゾールを介したプロトン伝導が優れていることを示す結果であり、イミダゾー

ル分子の回転に助長された水素結合の再配列が高いプロトン伝導度の実現に重要な役割を果たしていることを初めて示唆している。

第4章は総括を示しており、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、バイオマテリアルの1つであるコラーゲンを基盤とした2種類の無加湿プロトン伝導体の創製にはじめて成功し、その特性を明らかにするだけでなく、プロトン伝導メカニズムを提起し、イミダゾールのような環状分子の回転運動がプロトン伝導に重要であることを新たに発見している。この知見は、新たな無加湿プロトン伝導体の創製につながるだけでなく、次世代エネルギーデバイスである燃料電池の発展を促す価値ある研究内容である。したがって、本論文は学術的重要性および環境負荷を低減する次世代エネルギーの発展を促す研究内容であり、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。