

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 蘇 暁博

本論文は、ヒドラジン分子がセルロース結晶の分子鎖中に取り込まれ、セルロース/ヒドラジン複合体を形成するという特異な現象に注目し、その複合体の形成挙動、構造、安定性を明らかにすることを目的としたものである。

第 1 章では、序論として、セルロースの構造と物性、特にセルロースとアミンとの相互作用に関する既往の研究が紹介されるとともに、近年開発されたヒドラジンを燃料とする燃料電池のためのヒドラジン吸蔵物質としてセルロースが使用できるのでないかとの可能性が示された。

第 2 章ではセルロース/ヒドラジン複合体の化学量論について検討した。天然由来のセルロース I 試料とそれをマーセル化してセルロース II へ改変した試料から、高結晶性かつ一軸配向したセルロース I/ヒドラジン複合体とセルロース II/ヒドラジン複合体をそれぞれ調製した。そして、放射光繊維 X 線回折を行い、記録した繊維図 (Figure 1) からそれぞれの複合体の単位格子を精密化した。これらの単位格子体積とセルロース I、II の単位格子体積を比較することによって、両複合体はグルコース 1 残基あたりヒドラジン 1 分子を含んだ構造であることを明らかにした。また、両複合体の熱重量分析を行い、室温から 180°C までにおよそ 15% の重量減少があることから、熱重量分析によっても両複合体がグルコース 1 残基あたりヒドラジン 1 分子を含んだ構造であると分かった。

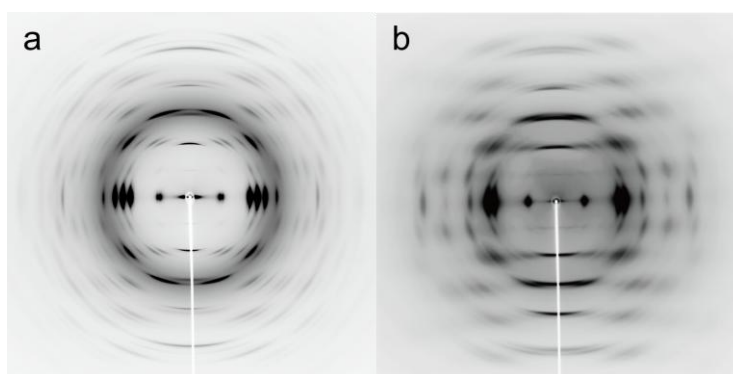


Figure 1. Synchrotron X-ray fiber diffraction diagrams of cellulose I-hydrazine complex (a) and cellulose II-hydrazine complex (b).

第 3 章ではセルロース/ヒドラジン複合体の安定性とヒドラジンの放出に伴う結晶転移について検討した。窒素雰囲気下 180°C での加熱処理により複合体はヒドラジンを放出し、複合体形成前のセルロース I、II へそれぞれ転移した。また、複合体を水に浸漬した場合はセルロース I、II へ戻るが、メタノールやエタノールなどのアルコールに浸漬した場合は別

の結晶形であるセルロース III へ転移した。

第 4 章では、セルロースへのヒドラジン吸着とセルロース/ヒドラジン複合体の形成挙動について検討した。まず、結晶サイズの異なる 3 種類のセルロース I 試料を様々な濃度のヒドラジン水溶液、ヒドラジン/トルエン溶液に浸漬し、乾燥させることなく X 線回折に供した。結晶サイズが小さいほど低濃度で複合体が形成されることが分かった。ヒドラジン水溶液ではヒドラジン濃度 40~50 wt% で形成が始まったが、ヒドラジン/トルエン溶液ではより低濃度の 10~30 wt% で始まった。すなわち、セルロースと相互作用のないトルエン溶液中では容易にヒドラジンを取り込んで複合体が形成されることが分かった。

ヒドラジン水溶液中におけるセルロースへのヒドラジンの吸着等温線を測定したところ、シグモイド曲線で表され、タイプ V に分類されるものであった (Figure 2)。吸着等温線の解析により、ヒドラジンの吸着量はセルロースの結晶サイズとは関係なく、セルロースの比表面積と関係していることが明らかになった。すなわち、比表面積の大きなセルロースはヒドラジンを多く吸着することが分かった。そして、比表面積 65.7 m²/g のセルロース I 試料において、セルロース 1 g あたり最大 0.9 g ヒドラジンを吸着したことから、セルロースをヒドラジン吸蔵物質として使用することの可能性が示された。

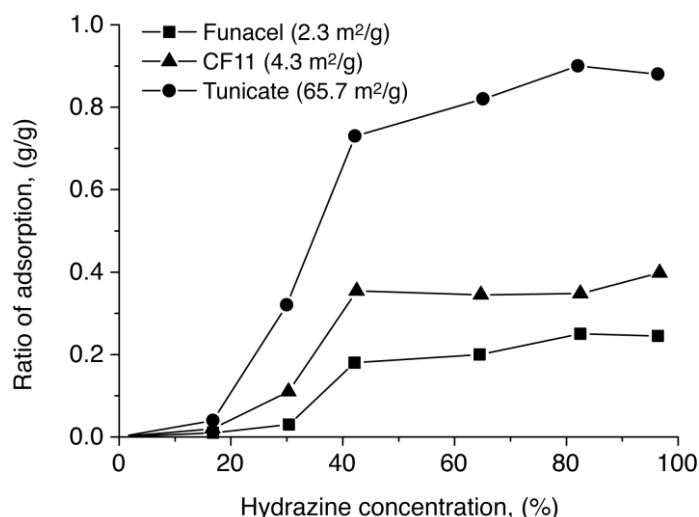


Figure 2. Hydrazine adsorption isotherms of cellulose I samples in aqueous solution at room temperature.

以上のように、本論文はセルロース/ヒドラジン複合体の形成挙動、構造、特性を明らかにしたもので、セルロースの利用を考える上での重要な知見を与えることから、審査委員一同は本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。