

京都大学	博士 (工 学)	氏名	葛西 裕
論文題目	多糖類由来電解質膜の溶媒透過挙動とプロトン伝導特性		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文はアルギン酸誘導体およびセルロース誘導体の電解質膜を作製し、膜の溶媒透過挙動およびプロトン伝導特性を研究した結果をまとめたものであり、5章と総括から構成されている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の背景と目的、および本論文の構成について述べている。</p> <p>第2章では、アルギン酸を硫酸化することにより、プロトン伝導性を高めた硫酸化アルギン酸電解質 (AS) 膜を作製し、濃度こう配下のメタノール透過挙動およびプロトン伝導性を調べている。アルギン酸に三酸化硫黄ピリジン錯体を作用させることにより、構成単糖にあるヒドロキシ基の一部を硫酸基に変換し AS 膜を得ている。AS 膜のメタノール透過係数はメタノール濃度によらずほぼ一定であることを示している。燃料電池の電解質膜としては Nafion112 が一般的に用いられているが、高メタノール濃度においては AS 膜の方がよりよくメタノール透過を抑制することを明らかにしている。さらに、AS 膜中のヒドロキシ基を用いてグルタルアルデヒドにより化学架橋することにより、プロトン伝導度を架橋前と同程度に保ったままメタノール透過係数を低減させることにも成功している。</p> <p>第3章では、AS 膜の圧力こう配下でのメタノール-水混合溶媒の透過挙動を調べている。純水に対しては、AS 膜の硫酸基濃度が増加するにつれて膜の膨潤度は増加し、溶媒透過速度も増加することを示している。混合溶媒のメタノール濃度が増加すると、AS 膜の膨潤度はほとんど変化しないにもかかわらず、溶媒透過速度が急激に減少することを見いだしている。水で膨潤した AS 膜は、親水性の高いドメインと親水性の低いドメインからなる共連続な二相構造をとることを明らかにしている。共焦点レーザー顕微鏡観察により、この二相構造は親水性の低いドメインを骨格部分とする一辺の長さが約 10μm の網目構造体とみなせることを示している。メタノール濃度の増加による AS 膜の溶媒透過速度の急激な減少は、高メタノール濃度では二相構造の網目サイズが減少するためであることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、再生セルロース膜を硫酸化した硫酸セルロース電解質 (CS) 膜および CS 膜に化学架橋を導入した膜を作製し、濃度こう配下のメタノール透過係数およびプロトン伝導度を調べている。構成単糖上のヒドロキシ基の一部を第2章と同様の方法で硫酸基に変換することにより CS 膜を作製し、残存しているヒドロキシ基を用いてエチレングリコールジグリシジルエーテルにより化学架橋することにより CS 架橋膜を得ている。CS 架橋膜のプロトン伝導度は Nafion112 に匹敵することを見出している。CS 膜および CS 架橋膜のメタノール透過係数はメタノール濃度によらずほぼ一定であることを示している。また、CS 架橋膜のメタノール透過に対する抑制効果は、メタノール濃度によらず Nafion112 よりも優れていることも明らかにしている。</p> <p>第5章では、スルホエチル化したセルロースに化学架橋を導入したスルホエチルセ</p>			

氏名	葛西裕
----	-----

ルローズ電解質 (SEC) の架橋膜を作製し、化学的安定性、濃度こう配下のメタノール透過挙動およびプロトン伝導特性を調べている。セルローズに 2-ブロモエタンスルホン酸ナトリウムを作用させることにより構成単糖上のヒドロキシ基の一部をスルホエチル化し、残存しているヒドロキシ基を用いてエチレングリコールジグリシジルエーテルにより化学架橋することにより、SEC の架橋膜を得ている。SEC 架橋膜は、第 4 章で調べた CS 膜よりも耐加水分解性に優れていることを示している。SEC 架橋膜のメタノール透過係数はメタノール濃度によらずほぼ一定であることを明らかにしている。SEC 架橋膜は、メタノール透過に対して優れた抑制効果を示すだけでなく、プロトン伝導度が Nafion112 よりも高くこれまでに報告されている多糖類電解質膜の中では最も高い値を示すことを見いだしている。SEC 架橋膜のプロトン伝導の活性化エネルギーは、架橋密度の増加とともに大きくなる傾向があることを示している。また、SEC 架橋膜のメタノール透過係数に対するプロトン伝導度の比は、架橋密度が高くなるほど大きく、メタノール濃度が高くなるほど大きくなることを明らかにしている。

総括では本論文を総括している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文はアルギン酸誘導体およびセルロース誘導体の電解質膜を作製し、膜の溶媒透過挙動およびプロトン伝導特性を研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 硫酸化アルギン酸電解質 (AS) 膜の濃度こう配下のメタノール透過挙動を調べ、燃料電池の電解質膜として一般的に用いられている Nafion112 よりも、高メタノール濃度においては AS 膜の方がよりよくメタノール透過を抑制することを明らかにした。さらに、AS 膜に化学架橋を導入することにより、プロトン伝導度を架橋前と同程度に保ったままメタノール透過係数を低減させることにも成功した。
2. AS 膜の圧力こう配下でのメタノール-水混合溶媒の透過挙動を調べ、メタノール濃度が増加すると、膜の膨潤度はほとんど変化しないにもかかわらず、溶媒透過速度が急激に減少することを見いだした。水で膨潤した AS 膜は、親水性の高いドメインと親水性の低いドメインからなる共連続な二相構造をとり、親水性の低いドメインが骨格部を形成する網目構造体とみなすことができることを示した。メタノール濃度の増加による AS 膜の溶媒透過速度の急激な減少は、高メタノール濃度では網目構造体の網目サイズが減少するためであることを明らかにした。
3. 硫酸化セルロース膜に化学架橋を導入した硫酸セルロース電解質 (CS) の架橋膜を作製し、この膜が Nafion112 に匹敵するプロトン伝導度を示すことを示した。CS 架橋膜はメタノール濃度によらず、Nafion112 よりも優れたメタノール透過に対する抑制効果を示すことを明らかにした。
4. CS 膜よりも耐加水分解性に優れたスルホエチルセルロース電解質 (SEC) の架橋膜を作製し、SEC 架橋膜はメタノール透過に対して優れた抑制効果を示すだけでなく、プロトン伝導度が Nafion112 よりも高くこれまでに報告されている多糖類電解質膜の中では最も高い値を示すことを見出した。

以上本論文は、多糖類由来電解質膜の溶媒透過挙動およびプロトン伝導特性について重要な知見を与えたのみならず、多糖類由来電解質膜を機能デバイスとして応用する際の重要な指針を与えており、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年4月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。