

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 尹 熙淑

メソサイズ (2-50 nm) の細孔が規則的に配列した構造を持つメソポーラス材料は、1992年 Mobil のグループによりシリカ(SiO_2)のメソポーラス材料の作製が報告されて以来、その大きな比表面積と規則孔構造の持つ特異な機能を用いた触媒担体、フィルター、エネルギー変換材料等への応用が期待され、大きな注目を集めてきた。メソポーラス材料は、一般に界面活性剤やブロックコポリマーなど自己組織化高分子を鋳型(テンプレート)として用い、その自己組織構造をシリカやチタニア(TiO_2)などの無機物質に転写した後、テンプレートを除去する方法によって合成されるが、チタニアなどの結晶化し易い物質の場合、粗大化した結晶粒子によりメソ孔構造(フレームワーク)が破壊され、メソポーラス材料を得ることは極めて困難であるとされてきた。このことは、多くの有用な電子・光機能の発現が期待される遷移金属をベースとしたメソポーラス材料の合成は困難であることを意味し、現在のところ、メソポーラス材料の合成と応用研究のほとんどは非晶質のシリカを対象としたものに限られており、新機能を有するメソポーラス材料の作製法の確立が切望されている。本論文は、フレームワークに電子・イオン伝導性を付与することにより、特異な電気化学的機能を有するメソポーラス材料の開発を目指した基礎研究を纏めたものであり、全5章よりなる。

第1章は序論である。メソポーラス材料の合成と応用における現在の技術的な問題点とそれが解決されたときの極めて多様な応用展開、特に新規蓄電システム材料としての応用の可能性について述べた後、本研究の主題であるフレームワークエンジニアリングの科学的重要性について言及し、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、それまでほとんど報告例の無かったチタニアメソポーラス薄膜の作製を行い、その構造及び電気化学特性の評価について述べている。具体的には、チタンテトライソプロポキシドとトリブロックコポリマー(P123)を用い、前駆体溶液濃度、pH、熱処理条件等の合成条件を精密に制御することにより六方メソ孔構造チタニア薄膜の合成に成功し、その薄膜は大きな比表面積($215 \pm 20 \text{m}^2/\text{g}$)と細孔径(58Å)を持ち、アナターゼ型 TiO_2 の微結晶を非晶質のフレームワーク中に含んでいることを確認している。また、リチウムイオン電池に関連する電気化学的特性の評価から、作製されたメソポーラス TiO_2 薄膜は高出力・高エネルギー密度を与える良好なエネルギー貯蔵材料としての可能性を有することを明らかにしている。

第3章では、最も安定且つ大きな比表面積を有するメソポーラス SiO_2 材料にホスホ12 タングステン酸 3 水素(PWA)を添加し、本来絶縁体である SiO_2 のフレームワークに電子・イオン伝導性を付与し、電気化学的機能を向上させるための検討を行っている。従来研究では、メソポーラス SiO_2 材料(粉体)を作製した後、その細孔内にPWAを挿

入する方法が用いられており、PWA の均一な挿入がほとんど不可能で、さらに挿入された PWA が細孔を塞ぎ、比表面積の低下とメソ構造に大きな乱れを惹起することが大きな問題点となっていた。そこで、本研究ではメソポーラス SiO₂ の合成時に PWA を添加し、フレームワーク内に分布させることにより上記の問題を解決することを試み、合成条件を詳細に検討することによりその手法の確立に成功している。これにより、メソ構造の劣化を招くことなく PWA を 30wt% まで添加したメソポーラス SiO₂ 材料の作製が可能となり、添加された PWA は透過型電子顕微鏡(TEM)像の解析からフレームワークに沿って均一に分布していることを確認している。また、PWA 添加メソポーラス SiO₂ 材料は非常に大きなプロトン伝導性($1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)を示すことが確認されたが、一方で十分な大きさの電気化学的容量特性を有さないことも明らかにしており、これはフレームワーク中の PWA が連続的な繋がりを持たず、導電パスの形成が不十分であることによると考察している。

第4章は、3章の実験研究の過程で新たに見出した結果に基づき、従来全く報告例のない PWA のみによるメソ構造体の作製の可能性について述べている。ヘテロポリ酸(HPA)は、通常 250°C 以上の温度で熱処理を施すと HPA クラスタ間の結合が失われ、メソポーラス HPA 材料の合成は不可能であるとされてきた。ところが、本研究においてテンプレートとして用いるブロックコポリマーの構造を適切に選択することにより、ラメラ、六方及び立方メソ構造を有する HPA 薄膜の合成に初めて成功している。この合成法は、PWA のみならずホスホ 12 モリブデン酸 3 水素(PMoA)など多くのヘテロポリ酸に適用することが可能であることを確認している。また、メソポーラス HPA 薄膜はメソポーラス TiO₂ 薄膜同様、高出力・高エネルギー密度特性を有することが確認され、電気化学的応用に対する良好な特性を有していることを明らかにしている。

第5章は、本論文の総括である。

以上のように、本論文は、自己組織高分子をテンプレートとして用い、電気化学的に活性なメソポーラス材料の新しい合成法を提案しており、メソポーラス材料における合成と電気化学的応用研究の進展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。