

## 論文の内容の要旨

論文題目   メソ構造シリカ複合体のイオン導電機能

氏名   鈴木 智史

2 nm から 50 nm の細孔直径を持つ細孔はメソ細孔とよばれ、メソ細孔を有する多孔体はメソ多孔体と呼ばれる。メソ細孔内部の液体は小さな細孔径に起因する毛管凝縮により強く保持される。このため、液体の担持材料や吸着材料として期待できる。メソ多孔体の合成法として自己組織化法や相分離法がある。自己組織化法は界面活性剤が溶液中で凝集し、条件に応じて特定の構造を持ったミセルを形成する現象を利用する方法であり無機前駆体との複合後、有機物の除去により無機物多孔体を得る手法である。相分離法は均一な状態にある溶液が 2 相に分離する際に連続した構造をとって分離し、成長、粗大化することで連続した構造を持つ個体を得る手法である。自己組織化法、相分離法のどちらも得られる多孔体の比表面積、細孔容積が大きく、細孔径や細孔構造を制御できるという特徴がある。

メソ多孔体に対し表面修飾などにより機能性を付与する報告は多数あるが、電池用電解質を念頭に置きメソ多孔体にイオン伝導性を付与した報告例は少ない。本研究ではメソ多孔体に対し、イオン伝導性を付与することでイオン伝導複合体としての機能化を図った。自己組織化法では細孔構造を制御できることから、得られるイオン伝導複合体のイオン伝導方向などの性質を制御できると考えられる。

メソ多孔シリカ薄膜の細孔内にリチウム電解液を導入し、複合化させることでリチウムイオン伝導性を付与し、電解液の漏出がなく、高いイオン伝導性を持つ固液複合イオン伝導体が得られると考えられる。この場合では、リチウムイオン伝導性を導入された電解液が担い、メソ多孔体は担持材料と内部短絡を防止するセパレータとして機能することが期待できる。

リン・ケイ酸塩や多孔性シリカはプロトン伝導体としての研究が行われ燃料電池などへの応用が期待されている。メソ多孔シリカ自体も大きな比表面積を持つことから、表面プロトン伝導性を有することが知られている。大きな比表面積を持つメソ多孔シリカにリンを導入することで、メソ多孔シリカの持つ水の保持能力とリン酸基によるプロトン供与により、優れたプロトン伝導機能が得られることが期待される。本研究ではメソ多孔シリカ表面へのリンの導入とシリカ骨格内へのリンの導入を試みた。以上を本研究の背景と目的として第 1 章にまとめた。

自己組織化法により合成される基板上の薄膜にリチウム電解液を含浸により複合化させることで固液リチウムイオン伝導複合薄膜を作製し、その電気物性についての評価を行い第 2 章にまとめた。リチウムイオン伝導性を基板に対して垂直方向に発現させるため、用いるメソ多孔薄膜の構造は基板に対して垂直方向に細孔が貫通した構造である必要がある。しかし、スピコート法によりメソ多孔シリカ薄膜を作成した場合、多くの場合では薄膜のメソ構造が配向し、2 次元的な細孔構造を持つメソ多孔体の場合は基板に対し垂直方向への貫通細孔が得られない。このため、薄膜の配向方向にかかわらず基板に対し垂直方向に細孔が得られ、イオン伝導経路が確保できる立方晶構造を持つメソ多孔薄膜を合成した。また、細孔径が異なる薄膜を作製し、電解液を複合化させた後に導電率を評価することで、よりイオン伝導性が高い薄膜の細孔径についての知見を得ることを目的とした。

スピンコート法により溶液から基板上にメソ多孔シリカ薄膜を作製し、減圧含浸により電解液の導入を行い、交流 2 端子法によりインピーダンスを測定し、導電率を評価した。シリカ源にオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を用い、界面活性剤として塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(C16TAC)、塩化ドデシルトリメチルアンモニウム(C12TAC)、Pluronic F127 を用いて基板上にスピンコートし、焼成して薄膜を得た。小角X線回折および透過型電子顕微鏡により薄膜の構造が立方晶構造であることを確認し、細孔径を窒素吸着測定により測定した。含浸後の試料はイオン伝導性を示すインピーダンスプロット形状を示した。焼成により界面活性剤を除去した薄膜同士の比較では細孔径の大きな試料がより高い導電率を示し、Pluronic F127 を用いて作製した薄膜では  $2.0 \times 10^{-3}$  S/cmの導電率を示した。細孔径が同程度であるが界面活性剤を除去していない試料は界面活性剤を除去した試料に比べて導電率が低く、細孔内に残存する界面活性剤がイオンの移動を阻害していることがわかった。以上の結果より、細孔径が大きな試料のほうが電解液含浸後の導電率が高く、細孔内の界面活性剤などのイオンの移動を阻害する要因は導電率を低下させることが分かった。また、電池用電解質としての実用化に必要とされる導電率  $10^{-3}$  S/cmを越えることができ、電池としての実用化が可能であることが示された。現在実用化されている液体電解質よりも導電率は低い、薄膜化が可能であり電池の内部抵抗を低減できること、漏出の危険性が無いこと、基板へ良好な密着性等から実用化が期待できる。

より大孔径のメソ多孔シリカへの電解液複合化によるイオン伝導性の向上と、メソ多孔シリカによる固液複合電解質がリチウムイオン二次電池に適用可能であることを示すために、電気泳動(EPD)法によるシリカ粉体の膜化をリチウムイオン電池の負極材料である炭素上で試みた。この実験では、自己組織化 スピンコート法よりも大きな細孔のメソ多孔体粉体を得られる相分離法を用いた。

相分離法により多孔質シリカ粉体を作製し、電気泳動法により基板上に堆積させ膜化した。作製した膜に対し減圧含浸により電解液を導入し導電率を評価した。シリカ粉体の細孔は窒素吸着測定により直径 4 nmと 40 nmの細孔が共存していることを確認した。含浸終了直後の試料は  $9.0 \times 10^{-3}$  S/cmの高い導電率を示した。炭素基板上に膜を作製できることを確認できたことから、リチウムイオン電池に用いられる炭素電極上への電気泳動による固液複合電解質膜の作製が可能であることが示された。電池用炭素電極にシリカ膜を作製し、正極と組み合わせて擬全固体電池を作製し、充放電測定を行ったところ用いた電極活物質の理論容量の約 60%の充放電が確認され、多孔質シリカ膜が電解質として機能していることが確認された。

以上の結果より、自己組織化法によるメソ多孔体を用いた固液複合リチウムイオン伝導体が発見され、リチウムイオン二次電池用電解質として応用可能であることを実証した。

第 3 章ではメソ多孔シリカに対しリンを複合化させ、そのプロトン伝導性を評価した。車載用燃料電池などに現在用いられているパーフルオロスルホン酸系電解質を代替し、100 以上の温度領域で高いプロトン伝導性を持った無機プロトン導電性材料の開発を目的とした。

メソ多孔シリカ粉体を合成し、リン酸と混合し熱処理することで複合化し、プロトン供与性をシリカメソ多孔粉体に付与することを試みた。TEOS と C16TAB をアルカリ性条件下で攪拌し粉体を合成し、焼成してメソ多孔シリカ粉体を得た。試料粉体をリン酸と混合し、一軸加圧成型によりペレットを作製し、インピーダンスの飽和水蒸気圧下での温度依存性と 150 での水蒸気分圧依存性を測定した。

リン酸処理を行った試料はリン酸処理を行っていない試料と比べて 1 回目の測定では高い導電率を示したが、熱処理を行わない試料は 2 回目の測定では導電率が大幅に低下した。熱処理を行わなかったた

めにリン酸が流出したためと考えられる。150 で熱処理を行った試料の導電率は熱処理を行わない試料より大きく、1回目、2回目の差もわずかであった。以上の結果から適切な熱処理によりリンの固定が可能であり、高温、飽和水蒸気下での耐久性を向上させることが確認できた。

メソ多孔シリカ粉体を合成する際にリンの前駆体としてリン酸トリメチル (TMOP) を加えることでメソ多孔シリカ粉体のシリカ骨格内にリンを導入し、リン酸混合試料より耐久性の良好なプロトン伝導体の作製を試みた。ICP 分光分析によりメソ多孔シリカ粉体中にリンが導入されたことを確認した。TMOP の添加量が増えるにつれて比表面積は減少したが、出発物質の TMOS/TEOS モル比が 0.1 の試料ではリンの導入と大比表面積の維持に成功した。この試料の導電率はリンを含まない試料の導電率より高く、TMOS/TEOS 比 0.5 の試料と違い測定中の導電率の低下を示さないことからリンの保持と大比表面積による水の吸着ができ、高いプロトン伝導性と耐久性が確認できた。

以上の結果より、自己組織化法によるメソ多孔シリカへのリンの複合化が確認され、プロトン伝導性が確認された。耐久性を得るためにはシリカ骨格内へのリンの導入が有効であることが示された。

以上を総括し、第 4 章にまとめた。

自己組織化法によるメソ多孔シリカにイオン伝導性を付与し、イオン伝導複合材料を得ることができることを示した。

メソ多孔体の細孔内に電解液を含浸させることにより複合体としてイオン伝導性を発現させ、充放電試験によりセルに組み込んだ状態でのイオン伝導を確認できた。

メソ多孔シリカにリンを複合化させることでプロトン伝導性の向上を確認できた。適切なリン添加量を選ぶことにより、リン導入とメソ構造に起因する大比表面積の維持に成功し、良好なプロトン伝導性が確認され燃料電池への応用が可能であることが示された。以上の結果より、メソ多孔シリカの大比表面積、細孔容積を活かしたイオン伝導体の作製が示され、リチウム電池、燃料電池などへの応用が可能であることが示された。