

審査の結果の要旨

氏名 鈴木 智史

界面活性剤ミセルを鋳型として自己組織化法により形成されるメソ構造シリカは、2～50 nm の細孔が規則的に配列した構造を持つ。この規則的細孔構造と高比表面積から、孔内への電解質溶液の充填や細孔内壁の表面修飾などの複合化により、優れたイオン伝導性の発現が期待される。しかし、これまでにメソ構造シリカを基とする複合体のイオン導電機能に関する研究は行われていない。本論文は、メソ構造シリカ複合体のイオン導電機能の開拓と構造 - 物性相関の解明を目的として、電解質溶液を充填したメソ構造シリカやリン酸基を構造内に含むメソ構造シリカを形成し、そのリチウムイオン導電性とプロトン導電性の評価と制御を行った結果をまとめたものであり、全4章からなる。

第1章は序論であり、研究背景と目的、本研究の意義について述べている。

第2章では、電解液複合メソ構造シリカのリチウムイオン導電性について述べている。現在リチウムイオン二次電池では電解質溶液やそれを含む高分子ゲルが用いられ、導電率は高いが電解液の漏出による特性劣化や損傷が問題となっている。電解質溶液を充填したメソ構造シリカでは、充填電解質溶液による高導電率の発現および細孔内での毛管凝縮により電解液漏出が防げることが期待される。そこで、自己組織化法により導電性基板上に形成したメソ構造シリカ薄膜にリチウム電解液を含浸させて固液複合薄膜を作製し、そのリチウムイオン導電率の構造依存性を調べている。導電率は、全細孔容積よりも細孔径に大きく依存しており、最も大きな3.3nmの細孔直径をもつ試料が、電池用電解質に求められる値を超える 2×10^{-3} S/cmの高導電率を示すことを見出している。また細孔径と溶媒和したリチウムイオンのサイズの比較、細孔内壁での電気二重層厚さから導電率の細孔径依存性を説明している。

さらに、このメソ構造シリカ複合体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、負極炭素上にメソ構造シリカ厚膜を電気泳動法により形成し、コバルト酸リチウム正極と組み合わせた電池の充放電特性を調べている。適切な充放電電位と理論容量の約60%の充放電容量が確認され、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明らかにしている。

第3章では、メソ構造シリカにリン酸基を複合化し、そのプロトン伝導性を調べた結果を述べている。多孔質シリカは表面プロトン伝導性を示すことが知られているが、メソ構造シリカの持つ高比表面積と保水能力およびリン酸基によるプロトン供与性により、高導電率で耐乾燥性をもつプロトン伝導性が期待される。車載用燃料電池などに現在用いられ

ているポリマー電解質を代替し得る無機プロトン導電性材料としての応用が考えられるため、150 °C までの中温度領域および飽和水蒸気分圧までの広い水蒸気分圧でのプロトン伝導性を評価している。

メソ構造シリカ粉体に対してリン酸の混合と熱処理を行った試料では、無処理のメソ構造シリカに比べてプロトン導電率の向上は認められたが、安定で高い導電率は達成されなかった。一方、出発物質にリン酸トリメチルを加えて合成したメソ構造シリカでは、構造中へのリン酸基の導入が確認でき、高い導電率を示すことを明らかにしている。このメソ構造シリカでは、リン酸基の導入量の増大に伴い比表面積が減少するが、P/Si原子比が0.1の試料では大きな比表面積を保ち、飽和水蒸気分圧下 100~120 °C において 10^{-2} S/cm を越える高プロトン導電率を示すことを見出している。また、P/Si原子比が0.25の試料では150 °C において広い水蒸気分圧下で比較的高いプロトン導電率を維持し、耐乾燥性に優れていることを見出している。これらの結果より、高濃度のリン酸基を含みかつ比表面積が大きなメソ構造多孔体の形成が高プロトン導電率と耐乾燥性の発現に必要であるという指針を明らかにしている。

第4章は総括であり、本研究で得られた成果を要約し結論を述べている。

以上、本論文は、電解質溶液を充填したメソ構造シリカのリチウムイオン伝導性とリン酸基を含むメソ構造シリカのプロトン伝導性を調べ、メソ構造と複合化がイオン伝導性に及ぼす効果を解明するとともに固体電解質材料としての応用の可能性を明らかにしたものである。この成果は、メソ構造体の基礎科学および応用のための重要な知見を与えるものであり、無機化学、材料化学の分野での今後の進展に大きく貢献するものと認められる。

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。