

氏 名	うちもとよしはる 内本喜晴
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 2461 号
学位授与の日付	平成 3 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	A STUDY ON THE PREPARATION OF IONICALLY CONDUCTIVE THIN FILMS UTILIZING LOW TEMPER- ATURE PLASMA PROCESSES (低温プラズマプロセスを用いたイオン導電性薄膜の作製に関する 研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 竹原善一郎 教 授 一瀬光之尉 教 授 岩崎又衛

### 論 文 内 容 の 要 旨

電力の発生や貯蔵を高い効率で進める新型電池の開発は、省エネルギーの見地から期待されているが、そのためには、単独イオンのみを選択的に透過する低抵抗の固体電解質の開発が必要不可欠である。本論文は、高エネルギー密度を示すリチウム二次電池に用いるリチウムイオン導電性薄膜、電力貯蔵用レドックス・フロー電池に用いるプロトン導電性薄膜および高出力の高温固体電解質型燃料電池に用いる酸化物イオン導電性薄膜を作製するための新しい方法として、低温プラズマプロセスの適用を検討し、その可能性を明らかにするとともに、作製した薄膜の特性を電気化学的立場より調べ、それら薄膜がそれぞれの新型電池の電解質としてすぐれた特性を持つことを示したもので、緒論および4章からなっている。

緒論では、低温プラズマ中には、加速された高エネルギー電子と比較的低エネルギーの分子が共存し、その中に気体状の有機物を導入すると、重合反応が進み、基板上に重合物の薄膜が得られることまた低温プラズマは導電性流体で、電気化学系の電解質として機能し、電解反応によってカソード基板上に金属酸化物薄膜が得られることを示し、これら方法の適用により、単独イオンを選択的に透過する種々の低抵抗薄膜を作製することが可能であることを述べ、各章の研究内容および本研究で得られた研究成果を要約している。

第1章では、低温プラズマプロセスによって、均一で、ピンホールのない、厚さ  $1 \mu\text{m}$  以下のリチウムイオン導電性薄膜を作製するための条件およびそれら薄膜の構造および性質を調べた結果を述べている。まず、オクタメチルシクロテトラシロキサンをプラズマ重合し、これに可塑剤としてのプロピレンオキシドオリゴマーと過塩素酸リチウムとを複合化して、室温で約  $10^{-7} \text{Scm}^{-1}$  のイオン導電率をもつ薄膜を作製している。ついで、シロキサン基とエーテル基を同時に含むトリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランをプラズマ重合し、側鎖にエーテル結合をもつシロキサン系高分子薄膜を作製し、これに過塩素酸リチウムを複合化し、室温で  $10^{-6} \text{Sm}^{-1}$  以上のイオン導電率をもつ薄膜を作製している。さらにプラズマ重合時に、ベンゼンスルホン酸メチルエステル、あるいはアクリル酸メチルエステルを気体で混合し、得ら

れた薄膜を加水分解してリチウム塩とすることにより、スルホン酸基、あるいはカルボン酸基が導入された薄膜が作製でき、リチウムイオンのみが導電に関与する固体電解質が作製できることを明らかにしている。

第2章では、化学気相成長法により作製した層状構造の二硫化チタン正極上に第1章で述べた高分子固体電解質薄膜を積層し、その上にリチウム負極を真空蒸着によって積層し、全気相連続プロセスによって全固体型薄膜リチウム二次電池を作製し、その充放電挙動を研究した結果を述べ、電池性能向上には固体電解質とリチウム負極との界面の制御が重要であることを明らかにしている。

第3章では、プラズマ重合によってイオン交換膜を作製する方法を研究した結果を述べている。カチオン交換膜の表面を4-ビニルピリジンを導入したプラズマ中で処理し、その表面をアニオン交換性とすることにより、プロトンのみを透過し、多価カチオンやアニオンを透過しない、レドックス・フロー電池の隔膜に適した薄膜が作製でき、さらに、トリフルオロメタンスルホン酸とトリフルオロクロロエチレンを用いたプラズマ重合によって耐食性のカチオン交換膜が作製できることを示している。

第4章では、低温プラズマを気相電解質とする電解で、固体電解質型燃料電池に用いるイットリア安定化ジルコニア電解質を作製する方法を提案し、そのための最適条件を検討した結果を述べている。多孔質基板上に化学気相成長法でイットリア安定化ジルコニアを析出して孔を塞いだ後、プラズマ電極側に塩化イットリウムを含む塩化ジルコニウム気体を多孔質基板で隔てられた片側に水蒸気を導入し、プラズマを誘起すると同時に、直流バイアスを印加すると、プラズマ電極側に、緻密で、高い酸化物イオン導電性を示すイットリア安定化ジルコニア薄膜が得られることを示している。

## 論文審査の結果の要旨

電力の発生や貯蔵を高い効率で進める新型電池の開発には、単独イオンのみを選択的に透過する低抵抗の固体電解質の開発が必要不可欠である。本論文は、低温プラズマ中での有機物の重合反応、あるいは電解反応により、リチウムイオンや酸化物イオンに対して、高い導電性を示す均一でピンホールのない薄膜を作製し、その構造と物性を調べ、それらの種々の電池への適合性を明らかにしたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランをプラズマ重合することにより、側鎖にエーテル結合をもつシロキサン系高分子薄膜を作製し、これに過塩素酸リチウムを複合化し、室温で $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ 以上の導電率をもつ、厚さ $1 \mu\text{m}$ 以下のピンホールのない電解質薄膜を作製し、その膜の構造と物性を明らかにした。

2. プラズマ重合時に、ベンゼンスルホン酸メチルを混合すると、膜中にスルホン酸基が導入でき、リチウムイオンのみが導電に関与する薄膜電解質が作製できることを明らかにした。

3. 化学気相成長により作製した二硫化チタン上に高分子固体電解質薄膜を積層し、その上にリチウムを真空蒸着によって積層すると、すぐれた特性を示す全固体型薄膜リチウム二次電池が作製できることを明らかにした。

4. 低温プラズマを気相電解質とする電解によって、カソード基板上に、固体電解質型燃料電池の電解

質に適する，均一でピンホールがなく，高い酸化物イオン導電性を示す，イットリア安定化ジルコニア薄膜が作製できることを明らかにした。

以上要するに本論文は，低温プラズマプロセスによって，単独イオンに対して高い導電性を示す，均一でピンホールのない薄膜を作製し，これら薄膜が種々の新型電池の電解質に適することが明らかにしたもので，学術上，實際上寄与するところが少なくない。よって，本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また，平成3年2月19日，論文内容とそれに関連した事項について試問を行なった結果，合格と認めた。