

氏名	澤 井 圭二郎		
学位の種類	学 術 博 士		
学位授与番号	博 甲 第 680号		
学位授与の日付	昭和63年 3 月28日		
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第 5 条第 1 項該当)		
学位論文題目	Electrochemistry of mixed valence state (混合原子価状態の電気化学反応に関する研究)		
論文審査委員	教授 田里伊佐雄	教授 笠岡成光	教授 三浦嘉也
	教授 宇根山健治		

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

混合原子価化合物は、各種電池活物質や電気化学的表示素子など多方面で使用されているが、それらの電気化学的諸現象に関する基礎的研究は極めて少ない。

そこで、本研究の第 1 編(第 1 章～第 3 章)では、溶液中での混合原子価状態の電気化学反応に関して、熱力学的及び速度論的立場から論じ、その反応の基本的特徴を把握すると共に、応用機能としての電力貯蔵用レドックスフロー型電池の作動特性について電気化学的立場から検討を行った。

第 2 編(第 4 章～第 7 章)では、混合原子価化合物の電気化学的挙動を明らかにするために、固体マトリックス内レドックス反応をモデル系で詳細に検討し、電極電位電荷補償に係わる諸現象を、結晶構造及び結晶内への侵入イオン同志の静電相互作用を加味して基礎的立場より解明した。そして、この成果を種々の電池活物質等の応用機能へと展開することにより、いわゆる混合原子価状態の電気化学反応に関する統一的研究を行った。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

学位論文は、General Introductionと Part 1, Part 2 の 3 部構成である。General Introductionでは混合原子価状態の電気化学の歴史と問題点を述べ、表記の研究の位置付けを行っている。Part 1 (1～3 章)では溶液中の混合原子価状態の電気化学の理論的及び実験的研究成果を述べている。第 1 章では混合原子価状態の理論を熱力学的及び速度論的立場より論じ、第 2 章では、クロノポテンシオメトリーに関する一般性のある速度式を

簡単な電荷移行反応を仮定して導出することに成功し、その理論的扱いの妥当なことを実験的に確かめている。第3章では、第1章、第2章での成果を電力貯蔵用電池システムへ適用することを試み、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ および $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 系のレドックス系で高信頼性、長寿命の電池が作製できることを理論的に、更に実験的に明らかにし、モデル電池で作動特性を調べ、高信頼性で、長寿命の電池が出来ることを確かめた。Part 2 (4~7章)では固相内での混合原子価状態の電気化学の理論的及び実験的成果を述べている。第4章では $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系レドックス反応について、反応種が溶液中にある場合と固相中にある場合(マトリックス内に固定されている場合)とでどのような違いが現れるかを理論的及び実験的に明確に示している。固相内 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ レドックス系としてPrussian blueの酸化還元反応を取り上げたのが、実に卓越した着想であり、理論的考察、実験による検証を可能にした。第5章及び第6章では、固相内酸化還元反応に伴う電位-酸化還元度曲線がS字型になることと、その形が反応時に溶液から固相内に入り込んでくる陽イオンの性質に依存することに着眼し、固相内酸化還元反応としてPrussian blue/Everitt' salt系、 $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$ 系で理論的考察を、さらに限定された系ではあるが、実験的考察を試みている。第7章では電位-酸化還元度の関係がはずんだS字型になると言われている $\text{L-Nb}_2\text{O}_5$ の LiClO_4 非水溶液中での還元を取り上げ、 $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ 酸化還元系の電位と還元度との関係を $\text{L-Nb}_2\text{O}_5$ 構造と還元時に結晶内に侵入した Li^+ イオン同志の静電相互作用とを考慮して考察を展開している。

研究は、混合原子価状態の電気化学反応において、相互作用の仕方を考慮した統一的处理を試みている点に新しさがあり、今後のこの分野の研究の大きな発展の基礎を固めたという点で、岡山大学大学院自然科学研究科の学位を授与するに値する論文である。