

氏名	岩泉 滉樹
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博 甲 第 10741 号
学位授与年月日	令和5年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査学術院	理工情報生命学術院
学位論文題目	Optical investigation of Prussian blue analogue films against d-electron number (d 電子数を制御したプルシアンブルー類似体薄膜の光学的研究)

主査	筑波大学 教授	博士 (工学)	西堀 英治
副査	筑波大学 教授	博士 (理学)	守友 浩
副査	筑波大学 教授	博士 (理学)	神田 晶申
副査	筑波大学 准教授	博士 (理学)	池沢 道男

論 文 の 要 旨

本論文は、電気化学的に化合物中の Na⁺濃度(x)を制御して、コバルトプルシアンブルー類似体薄膜の物性を主に分光的手法で明らかにしている。

第一章では、研究の背景を記述し、本研究の目的を述べられている。本論文の目的は、電気化学制御でコバルトプルシアンブルー類似体の x に依存した物性を解明すること、とされている。

第二章では、実験方法を述べている。コバルトプルシアンブルー類似体薄膜の作成方法、電気化学的に d 電子数を制御する方法、粉末 X 線回折、赤外吸収分光、その場可視吸収分光法、電子移動吸収帯の透過像、について述べられている。

第三章では、コバルトプルシアンブルー類似体のコバルトサイトをマンガンを部分置換した薄膜試料に対して、Na⁺濃度(x)に依存した電子移動相転移について述べられている。x と温度(T)の関数として、X 線粉末回折、可視吸収、赤外吸収の測定結果について述べられている。そして、電子移動相転移における格子定数のとび、電子移動吸収帯のスペクトル強度、電子移動相転移における CN 伸縮振動モードに対応する吸収帯のスペクトル強度の変化が、拡張電子移動モデルで定量的に再現できることが述べられている。x の全領域において、コバルトプルシアンブルー類似体の電荷移動相転移の性質を明らかにした、と結論付けている。

第四章では、コバルトプルシアンブルー類似体薄膜におけるマクロな Na⁺拡散について述べられている。階段状の Na⁺濃度分布を持った薄膜の調整、経過時間(t)の関数として電子移動吸収帯の透過像の測定、透過像より Na⁺濃度の一次元分布を評価する方法、について述べられている。Na⁺濃度の一次元分布の時間発展が x に依存した拡散係数を含んだ拡散方程式で定量的に再現できること、が述べられている。電子移動吸収帯の透過像を活用してマクロな Na⁺拡散を明らかにした、と結論付けている。

第五章では、主要な知見をまとめ、本論文を総括している。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は、化合物中の遷移金属の価数が電気化学的に制御できることに着目し、二次電池材料として、また、顕著な電子移動相転移を示すコバルトプルシアンブルー類似体薄膜の Na^+ 濃度に依存した物性を主に分光的手法で明らかにしたものである。

まず、コバルトプルシアンブルー類似体のコバルトサイトをマンガンに部分置換した薄膜試料に対して、 Na^+ 濃度(x)に依存した電子移動相転移について詳細な研究を行った。特に、x と温度(T)の関数として X線粉末回折パターンを測定し、電子移動相転移に対する x-T 相図を示した。これまで、 $\text{Co}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ 付近で電子移動相転移は精力的な研究がなされていた。本論文は、電子移動相転移を $\text{Co}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ から $\text{Co}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ まで拡張したことになる。さらに、拡張電子移動モデルを提唱し、電子移動吸収帯のスペクトル強度と電子移動相転移における CN 伸縮振動モードに対応する吸収帯のスペクトル強度の変化を定量的に説明した。このように、本論文は、x の全領域において、コバルトプルシアンブルー類似体の電荷移動相転移の性質を明らかにした。

さらに、コバルトプルシアンブルー類似体薄膜におけるマクロな Na^+ 拡散について研究を行った。本論文では、電子移動吸収帯の吸収強度を利用して、膜内の Na^+ 濃度分布を可視化した。拡散係数をパラメータとして、一次元拡散方程式で実験的に得られた Na^+ 濃度分布の時間発展を解析した。得られた拡散係数は Na^+ 濃度依存性を持ち、また、電気化学インピーダンス法での評価した拡散係数より大きいことを明らかにした。マクロな Na^+ 拡散の可視化という観点では、きわめて独創的な研究手法であると言える。

〔最終試験結果〕

令和5年2月9日、理工情報生命学術院学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。