

氏 名 後 藤 琢 也
 学位の種類 博士 (エネルギー科学)
 学位記番号 論 エ ネ 博 第 38 号
 学位授与の日付 平成 16 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 2 項該当
 学位論文題目 Electrochemical Reactions of Nitrogen in Molten Salt Systems
 (熔融塩系における窒素の電気化学反応)

論文調査委員 (主査) 教授 伊藤 靖彦 教授 八尾 健 教授 吉田 起國

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、熔融塩系における窒素およびその化合物の電気化学挙動について詳細な検討を加え、得られた知見を新たな工学的応用へと展開した結果をまとめたものであり、全12章から成っている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。その中で、窒化物の形成方法について、従来法の現状と問題点を述べるとともに、窒化物の新規な形成法として、熔融LiCl-KCl-Li₃N中での窒素電極反応を利用した電気化学プロセスによる窒化物形成法の可能性を論じている。また、本論文の内容について総括的に説明している。

第2章では、熔融LiCl-KCl-Li₃N中 (723K) での窒化物イオン (N³⁻) の電気化学挙動について検討した結果について述べている。Niを陽分極することで、N³⁻が反応式、 $N^{3-} \rightarrow 1/2N_2 + 3e^-$ によって電流効率100%で窒素ガスに酸化されることを見出した。さらに、この陽極酸化反応は、可逆な拡散支配の1段階3電子反応であること、また、N³⁻の拡散係数は、約 $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ であることを明らかにした。

第3章では、熔融LiCl-KCl-Li₃N中でのN₂ガスの電気化学挙動について検討した結果について述べている。N₂ガス電極を陰分極することで、N₂ガスが反応式、 $1/2N_2 + 3e^- \rightarrow N^{3-}$ によって電流効率100%でN³⁻に還元されることを見出した。また、N₂ガス電極の浸漬電位のN₂ガス分圧依存性およびN³⁻濃度依存性から、 $1/2N_2 + 3e^- = N^{3-}$ で示される酸化還元平衡の存在を明らかにし、その723Kでの標準単極電位が、0.382V (vs. Li⁺/Li) であることを明らかにした。

第4章では、N₂ガス電極の標準単極電位と種々の熱化学データを組み合わせて電位-pN³⁻図を作成し、これに基づいて窒素およびその化合物の熱力学的安定領域を図式表示する手法を確立した。

第5章では、第1章で提案したN³⁻の陽極酸化によって窒化反応を進行させる新規な電気化学プロセスによる窒化物形成法の可能性について、窒化Tiの形成を例にとって検討した結果について述べている。熔融LiCl-KCl-Li₃N中で、Tiを電極として0.8V (vs. Li⁺/Li) で陽分極させると、N³⁻の酸化反応により電極表面上に窒素原子を生じ、固相反応・拡散を経て窒化Tiが形成することを見出した。

第6章では、電気化学プロセスを用いて窒化Feの形成を試みた結果について述べている。熔融LiCl-KCl-Li₃N中で、Feに0.8Vで30分間の定電位電解を施すことによって、膜厚約2.4 μmの窒化Feの形成に成功した。また、得られた窒化Fe膜は、外部がε-Fe₂N_{1-x}、その直下がγ'-Fe₄Nさらに内部が拡散層で構成されていることを確認した。さらに、窒化Feの成長は、膜中での窒素原子の拡散に律速されていること、また、成長速度は、電解電位が貴であるほど大きくなることを見出した。

第7章では、電気化学プロセスを用いて窒化Zrの形成を試みた結果について述べている。熔融LiCl-KCl-Li₃N中で、Zrに1.0Vで定電位電解を施すことによって、ZrNの形成に成功した。また、その試料の熔融塩中での耐食性は、プラズマ窒化で形成させたZrNとほぼ同様であることを見出した。

第8章では、電気化学プロセスを用いて窒化Znの形成を試みた結果について述べている。熔融LiCl-KCl-Li₃N中で、Znに

1.6Vで4時間の定電位電解を施すことによって、膜厚3-5 μm の多結晶 Zn_3N_2 の形成に成功した。さらに、得られた窒化物は、直接遷移型の半導体であり、その光学バンドギャップは、約3.1eVであることを明らかにした。

第9章では、電気化学プロセスを用いて窒化Alの形成を試みた結果について述べている。熔融 $\text{LiCl-KCl-Li}_3\text{N}$ 中で、Alに1.0Vで定電位電解を施すことによって、 AlN の形成に成功した。また、窒素原子の粒界拡散により、窒化膜が成長することを見出した。一方、2.0Vで電解した場合には、粒径1-5 μm の高純度 AlN 粉末が得られることを確認した。

第10章では、熔融 $\text{LiCl-KCl-Li}_3\text{N}$ 中で液体であるSnの電気化学プロセスによる窒化を試みた結果について述べている。熔融 $\text{LiCl-KCl-Li}_3\text{N}$ 中で、Snに1.5Vで定電位電解を施すことによって、 SnN_x の形成に成功した。得られた窒化物は、直接遷移型の半導体であること、また、従来法で得られた窒化Sn膜より安定な厚膜であることを見出した。

第11章では、電気化学プロセスによる窒化物形成法に、 N_2 ガス還元反応を対極反応として利用する新規な連続窒化プロセスの可能性について、Tiの連続窒化を例にとって検討した結果について述べている。対極に N_2 ガス電極を用い、 N^{3-} の陽極酸化による窒化反応をTi電極上で進行させると、Ti電極上で窒化反応により消費された N^{3-} は、対極での N_2 ガスの陰極還元により生成した N^{3-} により補われ、結果的に、イオン源とし Li_3N を添加せずに、連続的にTiの表面窒化が可能となることを明らかにした。

第12章は総括であり、本論文で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、熔融塩系における窒素およびその化合物の電気化学挙動について詳細な検討を加え、得られた知見を新たな工学的応用へと展開した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 熔融 $\text{LiCl-KCl-Li}_3\text{N}$ 中(723K)でNiを陽分極することで、窒化物イオン(N^{3-})が反応式、 $\text{N}^{3-} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3\text{e}^-$ によって電流効率100%で窒素ガスに酸化されることを見出した。さらに、この陽極酸化反応は、可逆な拡散支配の1段階3電子反応であること、また、 N^{3-} 拡散係数は、約 $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ であることを明らかにした。

2. 熔融 $\text{LiCl-KCl-Li}_3\text{N}$ 中で N_2 ガス電極を陰分極することで、 N_2 ガスが反応式、 $1/2\text{N}_2 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{3-}$ によって電流効率100%で N^{3-} に還元されることを見出した。また、 N_2 ガス電極の浸漬電位の N_2 ガス分圧依存性および N^{3-} 濃度依存性から、 $1/2\text{N}_2 + 3\text{e}^- = \text{N}^{3-}$ で示される酸化還元平衡の存在を明らかにした。さらに、その723Kでの標準単極電位を、0.382V (vs. Li^+/Li)と求め、この値と種々の熱化学データを組み合わせて電位-p N^{3-} 図を作成し、これに基づいて窒素およびその化合物の熱力学的安定領域を図式表示する手法を確立した。

3. N^{3-} の陽極酸化によって窒化反応を進行させる新規な窒化物形成法を提案し、窒化Tiの形成を例にとって、その可能性を実証した。具体的には、熔融 $\text{LiCl-KCl-Li}_3\text{N}$ 中で、Tiを電極として0.8V (vs. Li^+/Li)で陽分極させると、 N^{3-} の酸化反応により電極表面上に窒素原子を生じ、固相反応・拡散を経て窒化Tiが形成することを確認した。

4. 同様の手法により、侵入型窒化物である窒化Fe、窒化Zr、窒化Zn、および共有結合型窒化物である窒化Al、窒化Snの形成が可能であることを見出した。また、いずれの場合も、電解電位を制御することにより電極最表面に電気化学的に生成する吸着窒素の化学ポテンシャルを自在に変化させることができ、得られる窒化物中の窒素濃度を厳密に制御できることを明らかにした。

5. 上述の電気化学プロセスによる窒化物形成法に、 N_2 ガス還元反応を対極反応として利用する新規な連続窒化プロセスを提案し、実際に N_2 ガス電極を対極に用いた装置を作成してTiの連続窒化を行い、その可能性を実証した。具体的には、対極に N_2 ガス電極を用い、 N^{3-} の陽極酸化による窒化反応をTi電極上で進行させると、Ti電極上で窒化反応により消費された N^{3-} は、対極での N_2 ガスの陰極還元により生成した N^{3-} により補われ、結果的に、イオン源として Li_3N を添加せずに、連続的にTiの表面窒化が可能となることを明らかにした。

以上要するに本論文は、熔融塩系における窒素およびその化合物の電気化学挙動について詳細な検討を加え、多くの有用な知見を得るとともに、それらに基づいて新たな工業プロセスを開発したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成16年2月20日に実施した、論文内容とそれに関連した事項についての試問の結果合格と認めた。