

氏名	かわむらひろゆき 河村博行
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	論エネ博第8号
学位授与の日付	平成11年7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	熔融塩化物系における大気圧雰囲気下でのカソード放電電解による微粒子の形成に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 伊藤靖彦 教授 若谷誠宏 教授 尾形幸生

論文内容の要旨

本論文は、熔融塩化物系における大気圧雰囲気下でのカソード放電の可能性を見出し、この現象を応用した放電電解による金属微粒子およびカーボン微粒子の形成を試みるとともに、通常の電解によって得られるカーボンと放電電解によって得られるカーボンの形態の相違についての比較を行った結果について論述している。

緒論では、放電電解研究の歴史を振り返るとともに、放電電解の特徴と本研究の背景を述べ、放電電解の材料創製プロセスとしての可能性に言及している。また、本論文の内容について総括的に説明している。

第1章では、熔融塩化物系での大気圧カソード放電現象について述べている。熔融塩化物系においては、数百VのDC電圧を電極間に印加し、電源電極間に数kΩの抵抗を挿入し、カソード電極を電解浴に近づける（あるいは一旦、浴に漬けてから引き揚げる）だけで、数時間にわたって大気圧下で自己安定的に放電を継続させることができることを明らかにしている。また、放電が持続している間、電極間電圧（アノード-カソード間電圧）がほとんど一定値に保たれる定常放電であることを明らかにするとともに、透明電気炉による観察から、カソード上にカソードスポット部が確認され、そこから浴に向かってプラズマ柱が形成されている様子が確認されたことから、熔融塩化物系における大気圧放電はアーク放電の一種であると推定している。

第2章では、熔融LiCl-KCl-AgCl系での放電電解によるAg微粒子の形成について述べている。放電電解により浴中に銀白色のAg微粒子が回収可能な形で得られること、得られるAg微粒子がほとんど球形であること、その粒径分布がAgCl濃度、浴温度、通電量のいずれにも依存していることを明らかにし、粒径分布からAg微粒子の90%径dを求め、AgCl濃度C(mol%)、浴温度T(K)、通電量q(C)に対し、近似的に $d \propto C^{0.3}(T-500)(q-400)$ と整理できることを明らかにしている。

第3章では、熔融LiCl-KCl-NiCl₂系での放電電解によるNi微粒子の形成について述べている。放電電解により浴中に黒色のNi微粒子が回収可能な形で得られること、得られるNi微粒子は球形あるいは多面体形状で、その粒径分布がNiCl₂濃度、通電量に依存していることを明らかにし、粒径分布からNi微粒子の90%径dを求めると、NiCl₂濃度C(mol%)、通電量q(C)に対し、近似的に $d \propto C^{0.3}q^{0.3}$ と整理できることを明らかにしている。

第4章では、熔融LiCl-KCl-FeCl_n系(n=2, 3)での放電電解によるFe微粒子の形成について述べている。放電電解により浴中に黒色のFe微粒子が回収可能な形で得られること、得られるFe微粒子は球形あるいは多面体形状で、その粒径分布がFeCl_n濃度(n=2, 3)に依存していることを明らかにし、粒径分布からFe微粒子の90%径を求めて90%径がFeCl_n濃度(n=2, 3)とともに減少してゆくことを明らかにしている。

第5章では、放電電解における微粒子成長機構の解析について述べている。ブラウン衝突合体モデルを基に、熔融塩化物系での放電電解により形成される金属微粒子の成長機構に対する検討を行った結果、基本的にブラウン衝突合体モデルで説明できることを明らかにしている。Ag微粒子の場合には成長を促進する因子が加わり、Fe微粒子の場合には成長を妨げる要因が加わるという相違はあるものの、カソード放電電解においては、還元生成した原子が電解浴中で逐次、衝突・合体を繰り返しながら成長していることを明らかにしている。

第6章では、溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃ 系におけるアルミニウム基板を用いたカーボンの電析について述べている。サイクリックボルタムメトリーにより CO₃²⁻ イオンの還元反応について検討した結果に基づき、系統的に定電位電析を行い、析出物に関して SEM 観察, Raman 分光, XPS, XAES 測定を行った結果、電析電位によりアルミニウム基板に対するカーボン皮膜の密着性、モルフォロジーが変化することを明らかにし、条件によって密着性の良い緻密なカーボン皮膜の得られることを見出している。また、カーボン皮膜は sp² カーボンであったが、皮膜の表面は酸素との結合により sp³ ハイブリッドになっていることを明らかにしている。

第7章では、溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃ 系での放電電解によるカーボン微粒子の形成について述べている。放電電解でも CO₃²⁻ イオンの還元によるカーボン微粒子の形成が可能であることを見出し、得られた微粒子に対する XPS, XAES 測定および SEM 観察を行った結果、微粒子は真球状であること、微粒子の表面の電子状態は酸素との結合により sp³ ハイブリッドになっていることを明らかにしている。また、生成効率を向上させるためには放電電流値を抑えなければならないことを明らかにしている。

結論では、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、溶融塩化物系における大気圧雰囲気下でのカソード放電の可能性を見出し、この現象を応用した放電電解による金属微粒子およびカーボン微粒子の形成を試みるとともに、通常の電解によって得られるカーボンと放電電解によって得られるカーボンの形態の相違についての比較を行った成果をまとめたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 溶融 LiCl-KCl 系では、大気圧下において数百 V の直流電源を用いて電極間に電圧を印加し、電源と電極間に数 kΩ の抵抗を挿入し、放電電極を電解浴に近づけるだけで容易に放電を発生させることが可能であることを見出している。また、電圧-電流特性の測定、および放電形状の観察から、この放電がアーク放電の一種であることを見出し、これを電解反応に応用することが可能であることを明らかにしている。

2. 溶融 LiCl-KCl に金属塩化物を溶解させた系において大気圧放電によって電解を行うと、金属イオンが還元され金属が微粒子として得られることを見出している。また、得られる金属微粒子の粒径分布が金属塩化物濃度、温度、通電量に依存していることを明らかにしている。さらに、放電電解における金属微粒子の成長機構について検討し、電解により生成した原子が衝突合体を繰り返しながら成長していく過程を、ブラウン衝突合体モデルを応用した数値的な解析により半定量的に把握することに成功している。

3. 溶融 LiCl-KCl-K₂CO₃ 系において通常の電解と放電電解を行い、いずれについても様々な種類のカーボン材料が得られることを見出している。アルミニウム基板を用いた通常の電解から密着性の良いカーボン皮膜が得られ、その析出形態を電析電位により変化させることが可能なことを見出している。また、放電電解ではカーボンが球状の微粒子として得られること、および、生成効率を向上させるためには放電電流値を抑えなければならないことを明らかにしている。

以上要するに本論文は、溶融塩化物系での大気圧放電現象を見出し、これを応用した放電電解のもつ材料創製プロセスとしての可能性を明確にするとともに、溶融塩電気化学プロセスによる様々なカーボン材料合成の可能性を明らかにしたもので、学術上、実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あるものと認める。また、平成11年5月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。