

氏 名	野 平 俊 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1760 号
学位授与の日付	平 成 10 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 エ ネ ル ギ ー 応 用 工 学 専 攻
学位論文題目	Electrochemical Studies on Hydride Ion and Hydrogen Absorbing Alloys in Molten Salt Systems (熔融塩系におけるハイドライドイオン及び水素吸蔵合金に関する電気化学的研究) (主査)
論文調査委員	教 授 伊 藤 靖 彦 教 授 小 野 勝 敏 教 授 山 口 正 治

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、熔融塩系における「ハイドライドイオン ( $H^-$ ) の挙動」、「Pd-Li合金の電解形成と水素吸蔵挙動」、「Si電極の挙動と新規な $SiH_4$ 製造法の可能性」に関する研究の成果をまとめたものであり、7章からなっている。

第1章は序論であり、熔融LiCl-KClにLiHを添加した系において存在する $H^-$ イオンとその電極反応を利用した工学的応用に関して、従来の知見と本研究で着目した可能性を整理して説明することにより、本研究の背景と目的を述べている。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、本研究全般に対して基礎的知見となる $H^-$ イオンの挙動に関して述べている。まず、熔融LiCl-KCl-LiH系におけるMo電極上での $H^-$ イオンの陽極酸化反応は、半波電位 $E_{1/2}$ が0.755V (vs.  $Li^+/Li$ )、反応電子数が1のほぼ可逆な拡散律速反応であることを明らかにしている。さらに種々の電気化学的手法により、673Kにおける $H^-$ イオンの拡散定数として $2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ なる値を得ている。水素ガス発生メカニズムについても検討を加え、可逆的な溶存 $H_2$ 分子生成反応の後続反応である $H_2$ ガス発生が非可逆過程であることを明らかにしている。また、 $H_2$ ガス電極を用いることにより $H_2$ が陰極還元されて $H^-$ イオンが生成されること、この反応の電極材としてはMoよりもNiの方が優れていることを明らかにしている。

第3章では、水素吸蔵挙動を調べる対象として選んだPd-Li合金の熔融LiCl-KCl中での電気化学的生成反応に関して述べている。種々の電気化学測定および得られた合金試料のX線回折により、熔融LiCl-KCl中でPdを陰分極した場合、その印加電位に応じて、 $Pd_7Li$ ,  $Pd_2Li$ , PdLi,  $PdLi_2$ および液体合金の各Pd-Li合金相が形成されることを明らかにしている。

第4章では、各Pd-Li合金相に関して温度領域673-773Kにおける生成電位を測定し、これをもとに $\Delta G_i^\circ$ などの重要な熱力学データを求めた結果について述べている。まず、各温度において、各合金相の生成電位からLiに関する相対部分モル自由エネルギー $\Delta \bar{G}_{Li}$ を計算し、次にGibbs-Duhemの式を用いてPdに関する相対部分モル自由エネルギー $\Delta \bar{G}_{Pd}$ を求めている。さらに、それぞれの相対部分モル自由エネルギーの温度依存性から相対部分モルエントロピー $\Delta \bar{S}_i$ および相対部分モルエントタルピー $\Delta \bar{H}_i$  ( $i=Li, Pd$ )を求めている。最終的に、各部分モル量を用いて、各合金相の生成に関する $\Delta G_i^\circ$ を求めている。

第5章では、電気化学的手法により、熔融LiCl-KCl-LiH系でのPdおよびPd-Li合金の高温水素吸蔵挙動を調べた結果について述べている。まず、熔融LiCl-KCl-LiH中にPdを浸漬させた場合、局部電池機構により自発的に $Li^+$ イオンと $H^-$ イオンが反応して $PdLiH_x$ が生成されることを見出している。次に、PdおよびPd-Li合金を電極として、電気化学反応により水素を電極中へ吸蔵、あるいは電極中から放出させ、得られた電位-電気量曲線から各電極中への水素吸蔵量を求めている。ここでは、Pd,  $Pd_7Li$ ,  $Pd_2Li$ , PdLiに関して、673Kにおいて、それぞれ $H/Pd=0.05, 0.08, 0.27, 0.74$ なる値を得ている。また、最も高い水素吸蔵能を示したPdLiについては、電気化学的水素放出速度や $PdLiH_x$ 相の安定電位領域に関する検討も行っている。以上の結果から、本手法が高温における金属内水素挙動を検討する手法として有効であることを示している。

第6章では、熔融LiCl-KCl-LiH系でのSiの陽極反応を用いることによりシリコン半導体分野で重要なSiH<sub>4</sub>ガスを製造する新規な方法を提案している。まず、電位H<sup>-</sup>図を作成することにより熱力学的な立場から検討を加え、H<sub>2</sub>、SiH<sub>4</sub>などの発生電位とH<sup>-</sup>イオン濃度との関係を明らかにしている。次に、純粋なSiの挙動を調べるために単結晶Siを、工学的な応用を考慮して金属級Siを、それぞれ電極に用いて熔融LiCl-KCl-LiH中で電位走査を行い、どちらの電極の場合においても電位により表面の不働態化やその破壊が起きることを見出している。また、定電位電解により発生したガスを赤外吸収分光法により分析することで、SiH<sub>4</sub>が実際に発生することを確認している。さらに、浴中にF<sup>-</sup>イオンを添加するとSiH<sub>4</sub>の発生が促進されるという重要な現象を見出している。最後に、SiH<sub>4</sub>発生反応のメカニズムと電流効率に関して検討を加え、SiH<sub>4</sub>などの生成を介する間接反応が主反応であること、実験条件により電流効率を約2%から約20%にまで向上させ得ることを見出している。以上の結果から、本研究で提案している方法が、新規なSiH<sub>4</sub>ガス製造法として有望であるとしている。

第7章は結論であり、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、熔融塩系における、「ハイドライドイオン(H<sup>-</sup>)の挙動」、「Pd-Li合金の電解形成と水素吸蔵挙動」、「Si電極の挙動と新規なSiH<sub>4</sub>製造法の可能性」に関する知見をまとめたものであり、主な成果は以下の通りである。

1. 熔融LiCl-KCl-LiH系におけるMo電極上でのH<sup>-</sup>イオンの陽極酸化反応は、半波電位E<sub>1/2</sub>が0.755V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)、反応電子数が1のほぼ可逆な拡散律速反応であることを見出している。さらに種々の電気化学的手法により、673KにおけるH<sup>-</sup>イオンの拡散定数として $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ なる値を得ている。また、水素ガス発生メカニズムに関する検討を加え、可逆的な溶存H<sub>2</sub>分子生成反応の後続反応であるH<sub>2</sub>ガス発生が非可逆過程であることを明らかにしている。

2. 熔融LiCl-KCl中で、Pdを陰分極することによりPd-Li合金が形成されることを見出し、Pd<sub>7</sub>Li、Pd<sub>2</sub>Li、PdLi、PdLi<sub>2</sub>および液体合金の各合金相の生成電位を明らかにしている。また、各合金相に関して温度領域673-773Kにおける生成電位の温度依存性を測定し、これをもとに、 $\Delta G_f^\circ$ などの重要な熱力学データを求めている。さらに、電気化学的手法により、熔融LiCl-KCl-LiH系でのPdおよびPd-Li合金の高温水素吸蔵挙動を調べており、Pd、Pd<sub>7</sub>Li、Pd<sub>2</sub>Li、PdLiの水素吸蔵量が673Kにおいてそれぞれ、H/Pd=0.05, 0.08, 0.27, 0.74であるとし、本手法が高温における金属内水素挙動を検討する手法として有効であることを示している。

3. 熔融LiCl-KCl-LiH系での単結晶および金属級Siの電極挙動を明らかにし、Si電極を陽分極することでSiH<sub>4</sub>が発生すること、浴中にF<sup>-</sup>イオンを添加するとSiH<sub>4</sub>の発生が促進されることを見出している。また、SiH<sub>4</sub>発生反応のメカニズムと電流効率に関する検討を加えており、SiH<sub>4</sub>などの生成を介する間接反応が主反応であること、実験条件により電流効率を約2%から約20%にまで向上させ得ることを見出している。以上の結果から、本手法が、シリコン半導体分野で重要なSiH<sub>4</sub>ガスの新規な製造法として有望であるとしている。

以上要するに本論文は、熔融LiCl-KClを溶媒に用いた系の電気化学的研究により、この系でのH<sup>-</sup>イオンの挙動を明らかにするとともに、Pd-Li合金の電解形成が可能であること、H<sup>-</sup>イオンの関与する電気化学反応により高温金属内水素挙動が定量的に把握できることを明らかにし、さらにH<sup>-</sup>イオンを含む熔融塩中でのSiの陽極反応を用いる新規なSiH<sub>4</sub>ガス製造法を提案し、その可能性を示したものであり、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(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また平成10年6月17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。